

Série A, n° 3400

N° d'ordre

4272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude LEYMONIE

1^{re} THÈSE

L'autodiffusion du fer en volume et aux joints de grains

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 AVR 1960 devant la Commission d'examen

M. CHAUDRON, Membre de l'Institut, *Président*.

M. GUINIER, *Examinateur*

M. BÉNARD, *Examinateur*

ÉDITIONS MÉTAUX

32, Rue du Maréchal-Joffre, St-Germain-en-Laye (S.-&-O.)

Série A, n° 3400
N° d'ordre
4272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Claude LEYMONIE

1^{re} THÈSE

L'autodiffusion du fer en volume et aux joints de grains

2^{me} THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

devant la Commission d'examen

M. CHAUDRON, Membre de l'Institut, *Président*.

M. GUINIER, *Examineur*

M. BÉNARD, *Examineur*



Faculté des Sciences de l'Université de Paris

PROFESSEURS

Doyen

J. PÉRÉS

MM. G. JULIA T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	MM. DANJON T	Astronomie.
FOCH T	Mécanique physique et expérimentale.	LAPORTE T	Physique générale et radio-activité.
DE BROGLIE T	Théories physiques.	JANET T	Mécanique analytique et mécanique céleste.
PRENANT T	Anatomie et Histologie comparées.	PETIT T	Biologie maritime.
PÉRÉS T	Mécanique des fluides et applications.	QUENEY T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
M. CURIE T	Physique (S.P.C.N.).	GALLIEN T	Embryologie.
BARRABÉ T	Géologie structurale et géologie appliquée.	EICHHORN T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
J. BOURCART T	Géographie physique et géologie dynamique.	DE CUGNAC T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
PLANTEFOL T	Botanique	Mlle CAUCHOIS T	Chimie physique.
GRASSÉ T	Evolution des êtres organisés.	THELLIER T	Physique du globe.
PRÉVOST T	Chimie organique.	L'HÉRITIER T	Génétique.
BOULIGAND T	Application de l'analyse à la géométrie.	GRIVET T	Radioélectricité.
CHAUDRON T	Chimie appliquée.	PONCIN T	Mécanique générale.
WYART T	Minéralogie.	DUBREIL T	Arithmétique et théorie des nombres.
TEISSIER T	Zoologie.	QUELET T	Chimie organique.
MANGENOT T	Biologie végétale.	CAGNIARD T	Géophysique appliquée.
P. AUGER T	Physique quantique et relativité.	CHAMPETIER T	Chimie macromoléculaire.
MONNIER T	Physiologie générale.	CUVILLIER T	Géologie structurale et géologie appliquée.
PIVETEAU T	Paléontologie.	JUNG T	Pétrographie.
ROCARD T	Physique (E.N.S.).	TRILLAT T	Microscopie et diffraction électronique.
H. CARTAN T	Mathématiques (E.N.S.).	WIEMANN T	Chimie organique et structurale.
LAFFITTE T	Chimie générale.	JACQUINOT T	Spectroscopie et physique céleste.
FAVARD T	Géométrie supérieure.	VASSY T	Physique de l'atmosphère.
COULOMB T	Physique du globe.	DESTOUCHES T	Théories physiques.
Mlle COUSIN T	Biologie animale. (S.P.C.N.).	M. PRUVOST T	Géologie.
CHRÉTIEN T	Chimie minérale.	AMIEL T	Chimie générale (P.C.B.).
P. DRACH T	Zoologie.	HOCART T	Minéralogie.
KASTLER T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU T	Physique (P.C.B.).
EPHRUSSI T	Génétique.	COUTEAUX T	Biologie animale (P.C.B.).
WURMSER T	Biologie physico-chimique.	MAY T	Biologie animale (P.C.B.).
RIVIÈRE T	Géologie (S.P.C.N.).	CHOQUET T	Calcul différentiel et intégral.
GAUTHERET T	Biologie végétale (P.C.B.).	FELDMANN T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS T	Recherches physiques.	GUINIER T	Physique des solides.
A. THOMAS T	Biologie cellulaire.	JOST T	Physiologie comparée.
ARNULF T	Optique appliquée.	FORTET T	Calcul des probabilités.
M. MORAND T	Enseignement de physique.	SCHWARTZ T	Calcul différentiel et intégral.
SOLEILLET T	Physique.	CHOUARD T	Physiologie végétale.
FORTIER T	Mécanique expérimentale des fluides.	MALAVARD T	Aviation.
		BRELOT T	Calcul différentiel.

MM. NORMANT .. T	Chimie organique	M ^{me} DUBREIL. T	Mathématiques.
BENARD T	Chimie minérale	M ^{me} LELONG . T	Mathématiques (E.N.S.).
BUVAT T	Botanique (E.N.S.).	MM. BELLAIR T	Géologie (S.P.C.N)
DUGUE T	Statistiques mathématiques.	COTTE T	Physique (M.P.C.).
GELOSO T	Chimie (S.P.C.N.).	DUBOIS J. E. T	Chimie (S.P.C.N.).
SOULAIRAC .. T	Psychophysiologie.	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.).
ULRICH T	Physiologie végétale.	LE ROLLAND..	Mécanique des fluides
MARÉCHAL .. T	Optique théorique et appliquée.	MICHEL A. .. T	Chimie (S.P.C.N.).
KIRRMANN .. T	Théories chimiques.	OLMER T	Energétique générale.
CHADEFAUD .. T	Botanique.	ROUAULT T	Physique générale.
DESTRIAU .. T	Physique (M.P.C.).	GAUTHIER .. T	Mécanique appliquée.
Mlle LE BRETON T	Physiologie générale.	BARCHEWITZ .	Chimie physique.
SALEM T	Mathématiques générales.	BROSSEL	Physique atomique.
LELONG T	Mathématiques générales.	BUSER	Biologie animale (P.C.B.).
DEVILLERS ..	Anatomie et histologie comparées.	CAMUS	Biologie végétale (P.C.B.).
EHRESMANN .. T	Topologie algébrique.	CASTAING ..	Physique générale.
FRANÇON	Physique (S.P.C.N.).	CURIEN	Minéralogie et cristallographie.
GLANGEAUD .. T	Géographie physique et géologie dynamique.	MOYSE	Physiologie végétale.
GODEMENT .. T	Mathématiques (M.P.C.).	NOIROT	Evolution des êtres organisés.
PISOT T	Calcul des probabilités.	PANNETIER ..	Chimie (S.P.C.N.).
ROCH (E.) .. T	Géologie.	POSSOMPES ..	Biologie animale (P.C.B.).
SCHATZMANN..	Astrophysique.	PULLMANN ..	Chimie théorique.
TERMIER T	Paléontologie stratigraphique.	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité.
ZAMANSKY .. T	Mathématiques générales.	TONNELAT ..	Biologie physico-chimique.
LENNUIER ..	Physique (M.G.P.)	VILLE	Econométrie.
RIZET T	Génétique.	WILLEMART ..	Chimie (P.C.B.).
ROUTHIER ..	Géologie appliquée.	DODE T	Chimie.
M ^{me} TONNELAT T	Théories physiques.	FREYMANN .. T	Physique (S.P.C.N.).
DIXMIER T	Mathématiques (M.P.C.).	GUINOCHET .. T	Biologie végétale (Orsay).
SOUCHAY T	Chimie générale.	ROLLET T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN T	Electrotechnique.	Mlle JOSIEN.. T	Chimie (P.C.B.).
BRUSSET	Chimie minérale.	CHEVALLEY .. T	Géométrie algébrique et théorique des groupes.
M. LEVY	Physique théorique.	ARNOULT T	Physique (Orsay).
M ^{me} CHAIX ..	Chimie biologique.	CHAPELLE .. T	Physique (P.C.B.).
M ^{me} HUREL-PY	Biologie végétale (P.C.B.).	DELANGE T	Mathématiques (Orsay).
PIAUX T	Chimie (P.C.B.).	DENY T	Mathématiques (Orsay).
BRUN T	Mécanique expérimentale des fluides.	GERMAIN T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER T	Chimie des substances organiques naturelles.	LUCAS G. .. T	Géologie.

Secrétaire général

M. C. MONIER.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
--------------------	---

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DU PHENOMENE D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE PREFERENTIELLE DU FER.

1.1. GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE	10
1.1.1. Schéma du mécanisme de la diffusion intergranulaire.	
1.1.2. Méthodes générales d'étude qualitative de la diffusion intergranulaire.	
1.2. POSITION DU PROBLÈME DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE DU FER	12
1.2.1. Etudes antérieures.	
1.2.2. Caractéristiques des isotopes radioactifs du fer.	
1.3. MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	13
1.3.1. Méthode d'électrolyse.	
1.3.2. Préparation des échantillons de fer.	
1.3.3. Réalisation des recuits de diffusion.	
1.3.4. Mise en évidence de la diffusion intergranulaire.	
1.4. OBSERVATION DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE	15
1.5. IMPORTANCE DU PHÉNOMÈNE D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE	17
1.6. AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE ET STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS	18
1.6.1. Position du problème de la structure des joints de grains.	
1.6.2. Influence des paramètres définissant géométriquement les joints de grains.	
1.6.3. Applications des autoradiographies obtenues après autodiffusion intergranulaire.	
1.6.4. Mise en évidence directe de la diffusion dans les sous-joints de polygonisation.	
1.6.5. Diffusion intergranulaire du fer radioactif dans le nickel.	

CHAPITRE II

ETUDE DE L'AUTODIFFUSION EN VOLUME DU FER EN PHASE α .

2.1. DÉFINITION DES CONSTANTES D'AUTODIFFUSION EN VOLUME	26
2.2. ETAT DU PROBLÈME DE L'AUTODIFFUSION DU FER EN PHASE α	27
2.3. CHOIX ET PRINCIPE DE LA MÉTHODE CHOISIE	28
2.4. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE. EVALUATION DES ERREURS	28
2.5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	30
2.6. DISCUSSION DES RÉSULTATS	31
2.7. CONCLUSION	34

CHAPITRE III

ETUDE QUANTITATIVE DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE DU FER.

3.1. BASES DES ÉTUDES QUANTITATIVES	34
3.2. FORMULE DE FISHER. CONDITIONS D'EMPLOI ..	35
3.3. PRINCIPE DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE	36
3.4. CONDITIONS D'APPLICATION DE LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES PROFONDEURS LIMITES DANS LE CAS DU FER	37
3.5. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	39
3.6. PRÉCISION DES RÉSULTATS	41
3.7. APPLICATION DE LA MÉTHODE DE SECTIONNEMENT A L'ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION DU FER EN PHASE α	42
3.8. INFLUENCE DE LA PURETÉ SUR LE PHÉNOMÈNE D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE	43
CONCLUSIONS	45

Cette étude a été réalisée grâce au soutien matériel du Centre national de la Recherche Scientifique, au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de M. le professeur Lacombe. Nous le prions de trouver ici l'expression de notre reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a porté au déroulement de notre travail.

Nous tenons à remercier M. le professeur Chaudron de l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury de thèse et M. le professeur Chevenard, notre parrain près du Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a toujours témoigné la plus grande bienveillance.

Les nombreuses discussions que nous avons eues au Centre de Recherches Métallurgiques avec M. le professeur J. Friedel et nos collègues, MM. B. Jaoul, G. Wyon, G. Cizeron, A. Robillard, D. Calais et J. Pascal, nous ont permis à maintes reprises de préciser nos idées. Nous exprimons nos amicaux remerciements à M. P. Coulomb, notre camarade de thèse, et à M. C. Libanati, de la Commission Argentine à l'Energie Atomique, dont l'aide et les critiques nous ont été souvent précieuses.

L'autodiffusion du fer en volume et aux joints de grains

INTRODUCTION

Les rayonnements qu'émettent les atomes radioactifs au cours de leur désintégration sont doués de propriétés ionisantes qui en permettent une détection facile et extrêmement sensible. D'autre part, avec une approximation d'autant meilleure que leur masse est plus grande, les atomes radioactifs se comportent, physiquement et chimiquement, comme les atomes stables correspondants. Ces propriétés justifient l'emploi des isotopes radioactifs comme « traceurs » : il suffit d'introduire dans un système un isotope radioactif d'un élément donné et d'en suivre l'évolution, par étude des rayonnements de désintégration, pour en déduire son comportement. Dans de nombreuses branches de la recherche, l'emploi des traceurs radioactifs a permis de résoudre des problèmes envers lesquels les méthodes classiques s'étaient révélées insuffisantes, voire inapplicables.

En métallurgie, les traceurs radioactifs ont permis de préciser nos idées sur les mécanismes de ségrégation, de frottement, d'oxydation, de corrosion, etc. Mais le sujet qui a été, de loin, le plus souvent abordé, est celui de la diffusion intermétallique. Si l'on dépose un métal B à la surface d'un métal A et si l'on soumet le couple ainsi formé à un recuit, on constate que les atomes de B pénètrent dans le réseau A. Or, l'introduction de B dans le réseau de A entraîne une variation des propriétés physiques de A. La diffusion peut donc s'étudier en mesurant la variation d'une de ces propriétés. On a ainsi mis à profit différentes techniques expérimentales (micrographie, mesures de dureté, etc.) pour étudier la diffusion intermétallique. Mais la diffusion à l'état solide se manifeste en général par des transports de matière très faibles. Souvent, les

méthodes choisies ne sont pas assez sensibles pour que le phénomène puisse être suivi avec précision, ou ne le deviennent qu'au prix de complications matérielles importantes. La sensibilité de détection des rayonnements de désintégration fait donc de la radioactivité un outil commode et précis pour étudier la diffusion intermétallique.

Il existe, en outre, un cas dans lequel les méthodes radioactives se révèlent les seules techniques *directes* d'étude de la diffusion. C'est celui où $B \equiv A$, c'est-à-dire où l'on étudie le mouvement propre des atomes de A sous l'action de l'agitation thermique. Le phénomène reçoit alors le nom d'autodiffusion. Il représente le cas le plus simple des problèmes de diffusion, car il ne fait pas intervenir les différences de propriétés physiques entre les atomes de A et les atomes de B. A ce titre, il présente un grand intérêt, puisqu'il permet d'étudier le rôle de l'agitation thermique dans un élément pur. Mais l'intérêt des études d'autodiffusion ne se limite pas à cet aspect physique. Il faut y ajouter d'importantes applications métallurgiques. On sait, en effet, que les solides, d'une manière générale, ne peuvent pas être considérés comme des agrégats de cristaux parfaits. En premier lieu, les cristaux ne sont pas parfaits du point de vue réticulaire. On y trouve des imperfections ponctuelles (lacunes, interstitiels) ou linéaires (dislocations). En second lieu, les zones de raccordement entre les cristaux, zones qui ont reçu le nom de joints intergranulaires, ont une structure cristallographique le plus souvent complexe. On admet que cette structure est celle d'un réseau de transition, intermédiaire entre celles des cristaux contigus. Or, le mécanisme de diffusion ne s'effectue pas par de simples échanges entre atomes. Il fait, au contraire, intervenir les imperfections réticulaires. Si, dans le cas de la diffusion in-

termétallique, l'intervention des interstitiels est peu probable, il n'en est pas de même des lacunes et des dislocations; il est également nécessaire de tenir compte d'interactions dislocations-lacunes-impuretés. Considérée de ce point de vue, l'autodiffusion offre un moyen d'aborder l'étude des imperfections réticulaires. L'utilisation des traceurs radioactifs permet de traiter ces problèmes d'une manière à la fois qualitative et quantitative. L'intervention des imperfections se marque surtout dans le phénomène d'autodiffusion intergranulaire : à température suffisamment basse, la diffusion d'atomes radioactifs intéresse surtout les régions fortement perturbées qui constituent les joints de grains, alors qu'à température élevée, on ne note pas de différence notable — tout au moins accessible expérimentalement — entre l'autodiffusion dans les joints intergranulaires et l'autodiffusion dans la masse des cristaux.

Nous avons tenté, dans ce travail, de contribuer à l'étude de l'autodiffusion, en choisissant comme métal le fer, encore peu connu du point de vue de l'autodiffusion et qui présente l'avantage de posséder deux formes allotropiques : cubique centrée et cubique à faces centrées. Nous avons mis en évidence l'existence de l'autodiffusion intergranulaire à basse température et montré, dans quelques cas simples, l'influence de la description géométrique des joints sur l'importance de phénomène; en particulier, nous avons pu mettre en évidence directement l'autodiffusion du fer dans les contours de polygonisation. Les résultats obtenus nous ont conduit à reprendre les mesures des constantes d'autodiffusion en

volume du fer en phase α sur des monocristaux, de manière à écarter le rôle perturbateur des joints de grains sur le déroulement théorique du phénomène. Il a alors été possible de déterminer les constantes d'autodiffusion intergranulaire du fer en phases α et γ ; l'importance de la connaissance de ces dernières dans le cas du fer cubique centré nous a conduit à utiliser deux méthodes expérimentales différentes. Enfin, la comparaison entre deux métaux de pureté différente (99,7 et 99,96 %) nous a montré que la présence d'impuretés rassemblées dans les joints de grains favorisait le phénomène d'autodiffusion intergranulaire, résultat en accord avec d'autres concernant l'hétérodiffusion.

L'étude est divisée en trois chapitres. Le premier est consacré aux caractéristiques du phénomène d'autodiffusion intergranulaire du fer en phase : mise en évidence, appréciation de son importance, influence de la structure des joints.

Le second concerne l'étude de l'autodiffusion en volume du fer effectuée sur des monocristaux par une méthode d'absorption. Il se termine par une critique générale des différents résultats trouvés dans la littérature.

Le troisième traite de la détermination des coefficients d'autodiffusion intergranulaire du fer α et γ . Il se termine par une comparaison entre le comportement de deux fers de pureté différente montrant la grande importance des rassemblements intergranulaires d'impuretés.

CHAPITRE I

Caractéristiques du phénomène d'autodiffusion intergranulaire préférentielle du fer

1.1. — GÉNÉRALITÉS SUR LA DIFFUSION INTERGRANULAIRE

1.1.1. - Schéma du mécanisme de la diffusion intergranulaire.

Soit un échantillon monocristallin d'un métal A à la surface duquel a été déposée, par un moyen quelconque, une couche d'un

métal B. Si le couple ainsi constitué est soumis à un recuit à une température suffisamment élevée, on constate que des atomes de B pénètrent par diffusion dans la masse du métal A. Si l'on rapporte ce phénomène à trois axes de coordonnées trirectangulaires Ox , Oy , Oz (fig. 1.1.), il est possible de calculer, à tout instant t la concentration en métal B au point P de coordonnées x , y , z , soit :

$$c(x, y, z, t)$$

Si l'on suppose de plus que le dépôt est parfaitement homogène et que la diffusion est isotrope, la concentration en B au point P dépend uniquement des variables x et t et devient :

$$c(x, t)$$

Il en résulte qu'à l'instant t , les surfaces dans lesquelles la concentration a une

ce mécanisme diffusion latérale. Par suite de son existence, les surfaces d'équiconcentration ou, puisque c ne dépend pas de z , les sections des surfaces d'équiconcentration par un plan perpendiculaire à Oz ont donc la forme générale indiquée par la figure 1.3. Ce schéma est très important, car il permet de comprendre comment on peut étudier la diffusion intergranulaire. En effet, la largeur des joints

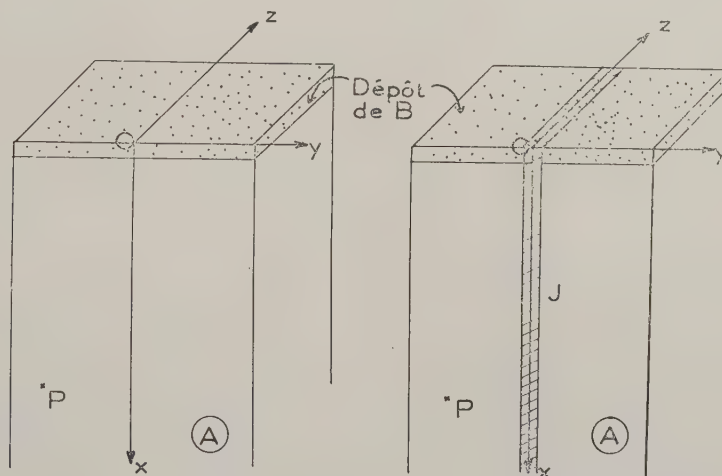


FIG. 1.1.
Choix des coordonnées dans le cas de la diffusion en volume.

FIG. 1.2.
Choix des coordonnées dans le cas de la diffusion intergranulaire.

valeur C arbitrairement fixée sont des plans perpendiculaires à la direction Ox . On dit alors que le phénomène est une *diffusion en volume*.

Supposons maintenant que l'échantillon de métal A soit bicristallin, les deux grains étant séparés par un joint idéal J parallèle au plan (Ox, Oz) . A grande distance du joint, la concentration en métal B, après un recuit de diffusion, s'exprime, comme dans le cas précédent, uniquement en fonction de x et de t . Mais, plus près du joint, celui-ci exerce une influence sur le phénomène, et la concentration devient :

$$c(x, y, t)$$

Cette perturbation est due à ce que la diffusion dans le joint J , pour des raisons que nous examinerons plus loin en détail, est beaucoup plus rapide que dans la masse des cristaux : les atomes de B situés à l'aplomb du joint y diffusent préférentiellement. Il apparaît ainsi au sein de l'échantillon, une couche riche en B; les atomes de B sont alors capables de diffuser en volume, *normalement* aux plans limitant le joint de grains. Nous appellerons

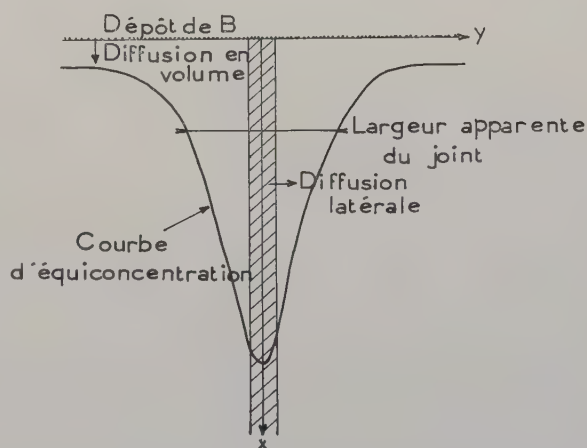


FIG. 1.3.

Formation des contours d'équiconcentration dans le cas de la diffusion intergranulaire.

de grains, pour mal connue qu'elle soit, ne dépasse sans doute pas quelques dizaines d'angströms. Le phénomène de diffusion intergranulaire proprement dite est donc ex-

trêmement localisé et ne semble pas redevable d'une étude directe. Mais l'existence de la diffusion latérale crée en quelque sorte un « élargissement » apparent du joint qui amplifie le phénomène principal et peut permettre d'étudier la diffusion intergranulaire.

Il ne faut pas oublier néanmoins que la diffusion latérale est un phénomène de diffusion en volume, donc un mécanisme lent. Ceci implique que les méthodes de mise en évidence de la largeur apparente des joints de grains soient aussi sensibles que possible.

1.1.2. - Méthodes générales d'étude qualitative de la diffusion intergranulaire.

L'existence de la diffusion intergranulaire semble avoir été invoquée pour la première fois pour expliquer l'accroissement de la vitesse de diffusion du thorium vers la surface de fils de tungstène lorsque diminue la grosseur moyenne de grains de tungstène (1), (2), (3). Mais ces hypothèses n'ont pu recevoir confirmation que lorsque les métallurgistes se sont attachés à l'étude de la diffusion intergranulaire et ont cherché des méthodes d'étude directe. Toutes dérivent du schéma décrit au paragraphe précédent. Dans le cas où le métal B est suffisamment différent du métal A pour pouvoir en être distingué par les méthodes classiques de la métallographie, on peut observer la diffusion latérale par une simple attaque du métal A après diffusion. C'est la méthode utilisée par exemple par Barnes (4) dans une étude sur la diffusion du cuivre dans le nickel. Ces techniques micrographiques sont évidemment limitées par la possibilité de trouver des réactifs spécifiques d'un métal donné, ce qui en limite fortement la portée.

C'est pourquoi l'attitude la plus générale est devenue l'emploi des isotopes radioactifs dont la détection est d'une sensibilité élevée et spécifique d'un élément donné. La méthode peut être d'un emploi délicat si les rayonnements émis ont une faible action ionisante, mais elle a pu être adaptée dans de nombreux cas à l'étude précise de la diffusion intergranulaire. Elle présente, d'autre part, un intérêt considérable si l'on ne peut pas distinguer le métal B du métal A, en d'autres termes si l'on étudie les phénomènes d'autodiffusion dont nous avons signalé plus haut le grand intérêt théorique et pratique.

La première application des isotopes radioactifs à l'étude de la diffusion intergranulaire est sans doute le travail de Mlle Montel (5)

sur la pénétration du polonium dans le plomb. La méthode avait permis d'observer une diffusion intergranulaire marquée du polonium après recuit à basse température, mais, malheureusement, les observations avaient été attribuées à un autre phénomène que la diffusion intergranulaire. Parmi les premiers métallurgistes qui étudièrent le phénomène par les techniques de la radioactivité, il faut citer Fensham (6) et Turnbull et Hoffman (7) qui obtinrent d'indéniables preuves de l'importance de la diffusion intergranulaire par autoradiographie. Les expériences avaient été réalisées en appliquant après diffusion une émulsion photographique sur une surface métallique parallèle au plan (Ox , Oz). Mais il est également possible, comme l'ont fait récemment Yukawa et Sinnott (8) d'étudier après diffusion la répartition du radioélément dans un plan parallèle (Ox , Oy), c'est-à-dire d'observer directement la forme des contours d'équiconcentration.

Dans l'étude de l'autodiffusion intergranulaire du fer, nous avons adopté la méthode d'examen autoradiographique de surfaces parallèles au dépôt initial de fer radioactif. Ce procédé nous a permis de préciser les caractéristiques du phénomène, et d'en étudier certains aspects structuraux importants.

1.2. — POSITION DU PROBLÈME DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE DU FER

1.2.1. - Etudes antérieures.

Le phénomène de diffusion intergranulaire étant essentiellement lié à la différence de structure cristalline des joints de grains et des cristaux, il est probable qu'il se manifeste dans le cas du fer. Mais, comme nous l'avons signalé plus haut, l'autodiffusion intergranulaire du fer, malgré l'intérêt pratique de ce métal, n'a pas fait l'objet d'études directes. Par une voie indirecte, Cizeron (9) a pu néanmoins appuyer sur l'existence de l'autodiffusion du fer une interprétation du frittage de poudres de fer ex-carbonyl. On sait que si l'on soumet une poudre métallique à une compression à froid (pré-compression), puis à un recuit isotherme, on commence par observer une soudure des particules en certains points. Le métal est alors très poreux. En poursuivant le recuit, on constate que les surfaces de soudure augmentent et que de petits cristaux se forment par union des particules,

phénomène évidemment dû à la diffusion du métal d'un granule de poudre à l'autre. Au fur et à mesure que croissent les cristaux ainsi formés, le nombre des pores diminue, ce qui se manifeste par une augmentation de la densité du comprimé, donc un retrait. La méthode dilatométrique a permis d'étudier la cinétique du retrait et la méthode micrographique de relier la variation du retrait en fonction du temps à l'évolution de la répartition des pores. Cizeron a pu ainsi démontrer que, vers la fin du frittage, les pores restants s'éliminaient par le canal des joints de grains séparant les cristaux fermés. Le déplacement d'un pore étant équivalent à un apport de métal, on peut donc penser que l'autodiffusion intergranulaire joue un rôle important dans la cinétique du frittage. Nous verrons plus loin que ce rôle a pu être précisé quantitativement. Signalons également qu'au cours du déroulement du présent travail, Haynes et Smoluchowski (10) ont pu étudier par autoradiographie la diffusion du fer dans des joints d'alliage cubique centré Fe-Si (3 % de Si).

1.2.2. - Caractéristiques des isotopes radioactifs du fer.

Pour aborder le problème de l'autodiffusion intergranulaire du fer, nous avons évidemment fait appel à la technique des indicateurs radioactifs. Le fer possède des isotopes facilement utilisables, ^{55}Fe et ^{59}Fe . Nous reproduisons dans le tableau I leur caractéristiques.

TABLEAU I

Caractéristiques des isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe

^{55}Fe				^{59}Fe			
Période : quatre ans				44 jours			
Rayonnements de désintégration Mn X (~ 6 keV)				β { 0,46 MeV 0,26 MeV γ { 1,3 MeV 1,1 MeV			
Réactions de désintégration							
$^{55}_{26}\text{Fe}$	0_1e	$^{55}_{25}\text{Mn}$	$\rightarrow \text{X}$	$^{59}_{26}\text{Fe}$	$^{59}_{27}\text{Co}$	$^0_{-1}\beta$	$+\gamma$

Notons que ^{55}Fe se désintègre par capture K, c'est-à-dire par introduction d'un électron périphérique K dans le noyau. La lacune d'électron ainsi créée est alors comblée par le

passage dans la couche K d'un électron L, ce qui se traduit par l'émission des rayons X caractéristiques du manganèse.

Au contraire ^{59}Fe se désintègre par un processus plus classique en émettant des électrons négatifs et des rayons γ .

1.3. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1.3.1. - Méthode d'électrolyse.

On peut se procurer des solutions contenant les isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe à l'état de chlorure ferrique. Le fer présente l'avantage de pouvoir subir l'effet Szilard-Chalmers. Celui-ci permet, par irradiation du ferrocyanure de potassium, d'obtenir une solution d'isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe sans entraîneur, donc d'activité élevée.

Dans tous les cas, le fer radioactif a été déposé sur des échantillons par électrolyse. La meilleure méthode d'électrolyse semble celle préconisée par Buffington, Bakalar et Cohen (11). On utilise une solution saturée d'oxalate d'ammonium dans de l'eau distillée. On y verse une solution de $^{55}\text{FeCl}_3$ et $^{59}\text{FeCl}_3$.

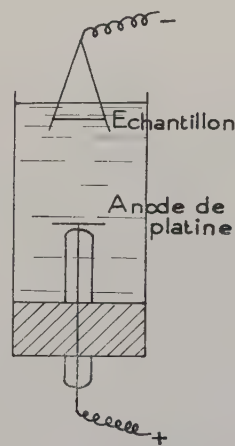


FIG. 1.4.

Schéma de la cellule d'électrolyse utilisée.

de manière à ce que la concentration en fer soit d'environ 0,5 mg/l. On effectue alors l'électrolyse dans la cellule représentée par la figure 1.4. L'anode est un disque de platine. L'échantillon, recouvert de vernis ou mieux de papier adhésif sur la face opposée à l'anode est serré dans une pince elle-même protégée.

La densité de courant d'électrolyse est de l'ordre de 0,5 A/cm². Dans ces conditions, pour des opérations durant de 15 à 30 minutes, on obtient des dépôts très adhérents dont l'épaisseur est au maximum de 0,2 μ .

Il faut noter que cette méthode est d'un emploi beaucoup plus général que celui concernant le dépôt de fer radioactif sur du fer. Nous avons pu constater que l'on obtenait d'excellents dépôts de fer sur du nickel, du molybdène, du cuivre, etc., en partant d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium chargée en fer radioactif.

1.3.2. - Préparation des échantillons de fer.

Nous avons essentiellement utilisé quatre variétés de fer : un fer industriel dit Armco soumis à un traitement prolongé dans l'hydrogène et dont la pureté est alors d'environ 99,7 %, un fer B.I.S.R.A. de pureté 99,96 % et, pour quelques essais, un fer de haute pureté (99,99 %) préparé par le professeur Fast ⁽¹²⁾ et des échantillons préparés par M. Cizeron ⁽⁹⁾ à partir de poudres de fer ex-carbonyle frittés, puis recristallisées (pureté : 99,9 %).

Nous donnons dans le tableau II la composition des différents métaux utilisés.

Les échantillons de fer Armco, dont nous avons fait un large usage, ont été obtenus par le procédé mis au point par Coulomb ⁽¹³⁾. Les tôles recuites sous hydrogène sont laminées à froid de 80 %, puis recuites au-dessous du point de transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (910 °C) en atmosphère d'hydrogène pur et

recuites pendant au moins trois jours. Les plaquettes, dont l'épaisseur est après écrouissage de l'ordre de 1 mm, possèdent alors de gros cristaux dont les joints sont approximativement normaux à la surface de la tôle. Dans certains cas, on note la présence des cristaux insulaires dont le diamètre est au plus de 0,5 mm et qui ne sont pas basaltiques.

1.3.3. - Réalisation des recuits de diffusion.

Les premiers essais ont été réalisés en atmosphère d'hydrogène pur et sec. Cette méthode est suffisante pour préciser la nature des phénomènes, mais apparaît trop rudimentaire pour effectuer des études précises : en particulier, la connaissance du temps de recuit n'est qu'approximative et, par suite de la capacité calorifique élevée de l'hydrogène, la température peut brutalement varier à la moindre irrégularité du débit gazeux.

Pour éviter toute ambiguïté sur la connaissance du temps de diffusion et la température de recuit, on a avantage à utiliser la technique des scellements sous vide. Chaque échantillon recouvert de fer radioactif est introduit dans un tube de silice fermé. On l'enferme dans un compartiment limité par un petit orifice. On introduit dans la partie cylindrique restante des copeaux d'uranium soigneusement décapés par un mélange d'acides nitrique et acétique. On isole l'uranium par un second rétreint, puis on branche l'ensemble ainsi constitué sur une pompe à palettes. On ferme le tube et on le maintient pendant quelques minutes sous vide. On chauffe au rouge les copeaux d'uranium, qui absorbent alors les dernières traces d'oxygène

TABLEAU II
Composition des fers étudiés

	Armco	Fast	Ex-carbonyle	B.I.S.R.A.
C %	0,03	0,000	0,005	0,003
Si %		0,002		0,0024
O %		0,000	0,10	0,0022
N %	0,005		0,01	0,0021
S %	0,04	0,000		0,0059
P %	0,01			0,001
Mn %	0,03			0,005
Cu %	0,16	0,005		0,005
Cl %	0,008	0,003	0,01	0,010
Al %	0,007	0,001		0,003
Pureté %	99,7	99,99	99,9	99,96

pouvant rester dans le tube. On peut alors séparer le compartiment contenant l'échantillon. La méthode permet d'éviter toute oxydation des éprouvettes et offre la possibilité d'effectuer des recuits en atmosphère contrôlée (argon par exemple) sous une pression choisie à l'avance*.

Les tubes de silice sont alors introduits dans un four d'une manière telle que l'échantillon occupe un emplacement parfaitement défini par un repère. Nous avons utilisé pour les recuits de diffusion des fours type Chevenard à fil dilatable. En un point donné du four, la température est stable à moins de 0,5° près, même pour des périodes très longues de recuit (un mois par exemple). Les températures ont été déterminées à l'aide de couples thermoélectriques en chromel-alumel étalonnés à l'aide des points de fusion de l'étain, du zinc, de l'antimoine et de l'argent. Dans ces conditions, on peut estimer que les températures de recuit sont connues à environ 1° près, à 1,5° près si l'on tient compte de l'écart à l'instabilité de température. L'erreur sur le temps de recuit est négligeable, puisque la résistance de la silice au choc thermique permet de mettre l'échantillon en température et de le tremper sans risque de rupture du tube protecteur.

1.3.4. - Mise en évidence de la diffusion intergranulaire.

Après diffusion, on détecte, à des profondeurs croissantes, la répartition du fer radioactif dans le métal inerte.

Le dégagement de surfaces à différentes profondeurs peut s'effectuer par dissolution électrolytique dans un bain acéto-perchlorique de Jacquet. Les surfaces obtenues sont le plus souvent acceptables d'un point de vue micrographique, mais il est difficile de connaître l'épaisseur de métal enlevé par chaque dissolution. En effet, les échantillons ont une faible surface (1 cm² au maximum) et la dissolution est loin d'être uniforme. Elle est plus importante sur les bords qu'au centre de l'échantillon. Il est apparu préférable de dresser les surfaces par abrasion des échantillons sur un papier émeri très fin (potée d'émeri 5-0 sous un courant d'eau). L'épaisseur enlevée, déterminée par pesée peut être alors connue avec une bonne précision. Nous avons pu constater

que la présence de rayures de polissage n'apparaissait nullement sur les autoradiographies obtenues.

Les images autoradiographiques ont été formées par mise en contact des surfaces avec des émulsions photographiques. Le choix de l'émulsion doit évidemment répondre à deux objectifs : rapidité d'exposition, pouvoir de résolution aussi élevé que possible.

Les rayonnements émis par ⁵⁵Fe et ⁵⁹Fe ne sont pas tous doués du même pouvoir photographique.

⁵⁵Fe émet des rayons X dont l'énergie et le pouvoir photographique sont très faibles.

⁵⁹Fe émet à la fois des particules β et des rayons γ . Les particules β sont absorbées par la matière beaucoup plus facilement que les rayons γ et sont douées en outre d'une action ionisante directe alors que les rayonnements électromagnétiques n'agissent sur la matière qu'indirectement.

Il en résulte que les images obtenues sont surtout dues aux particules β , les particules γ contribuant, par diffusion, à apporter aux clichés un voile d'ailleurs assez léger.

La technique autoradiographique utilisée est très simple : elle consiste à assurer le contact entre les échantillons et les films par serrage dans une presse doublée de caoutchouc mousse. L'émulsion choisie a été du type « Kodaline » des Etablissements Kodak qui est habituellement destinée aux reproductions de dessins. C'est une émulsion à fort contraste, rapide, mais à grain assez gros : il est cependant possible d'atteindre des grossissements de l'ordre de 80 sans que le grain apparaisse d'une manière gênante sur les photographies. Ce grossissement est très suffisant pour la majorité des études.

1.4. — OBSERVATION DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

La figure 1.5. représente l'autoradiographie obtenue sur un échantillon de fer Armco recuit sous hydrogène à 725 °C, après abrasion d'une couche d'environ 20 microns. La figure 1.6. représente la micrographie de la même plaque obtenue par attaque au nital 2 %. La comparaison avec la figure précédente montre bien que la diffusion est très préférentielle aux joints de grains, tout au moins à 725 °C.

* La mise au point de cette technique au Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines est due à M. A. Robillard et à Mlle J. Durand.

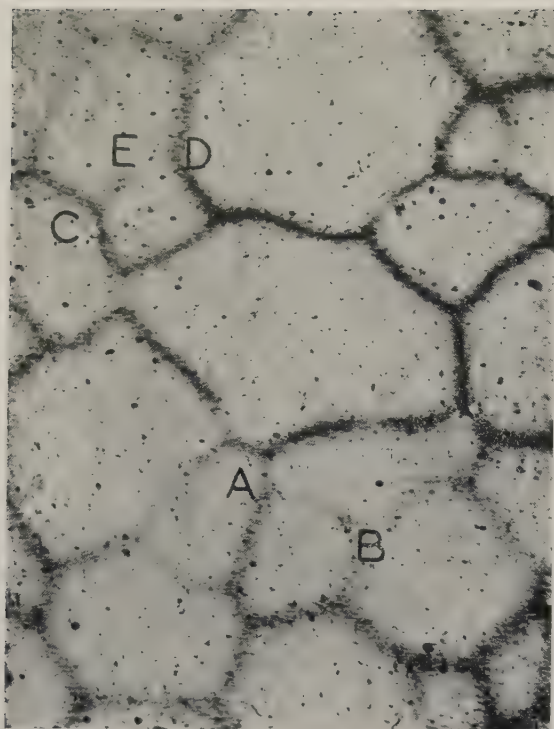


FIG. 1.5. $\times 75$
Autoradiographie effectuée sur un échantillon de fer
Armco (99,7 %). Recuit de 114 h à 725 °C sous
hydrogène.

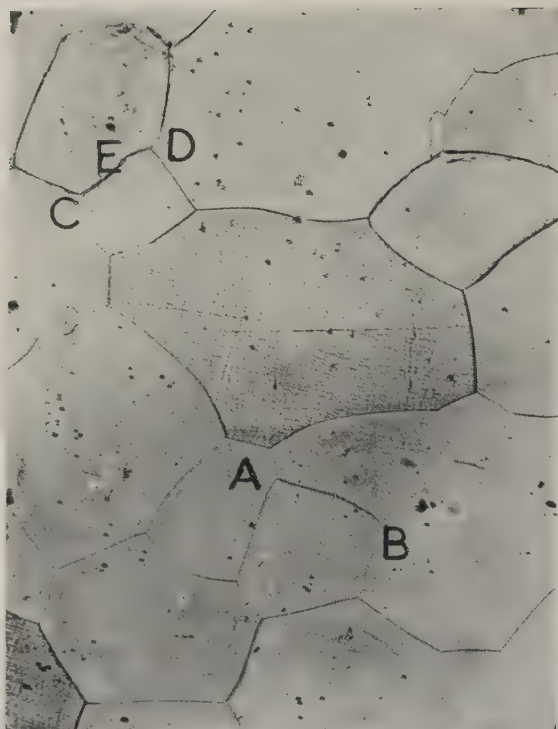


FIG. 1.6. $\times 60$
Micrographie de la même plage. Attaque nital.

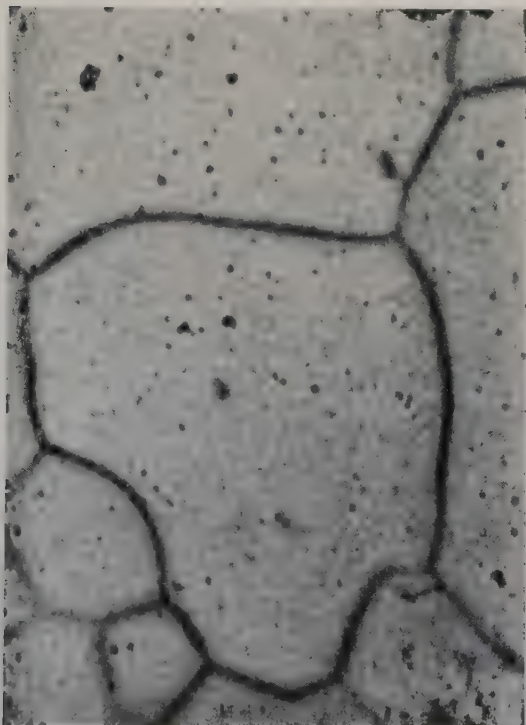


FIG. 1.7. $\times 45$
Autoradiographie effectuée sur un échantillon de fer
Fast (99,96 %). Recuit de 114 h à 725 °C sur hydrogène.

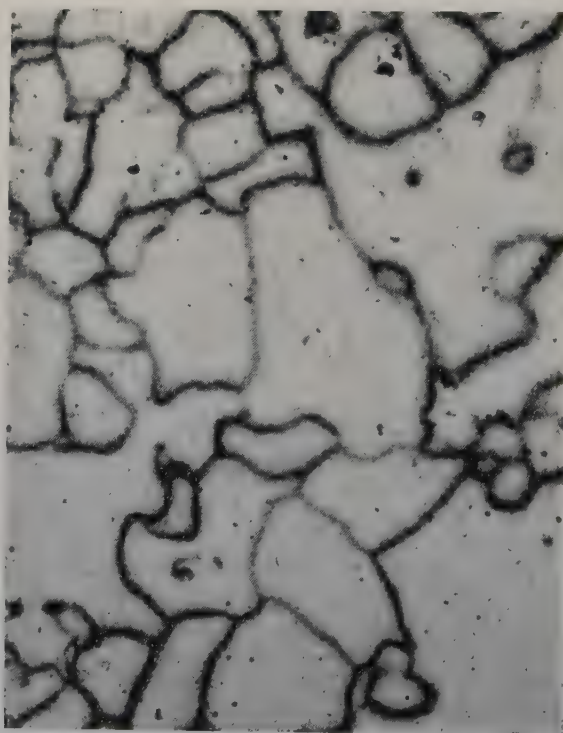


FIG. 1.8. $\times 45$
Autoradiographie effectuée sur un échantillon de fer
ex-carbonyle fritté, laminé et recristallisé (99,9 %).
Recuit de 114 h à 725 °C sous hydrogène.

On remarque que certains joints, AB par exemple, sont très peu marqués sur l'auto-radiographie, que d'autres, comme CD, ne sont fortement marqués que sur une partie de leur longueur. Nous examinerons plus loin en détail ces irrégularités de répartition du fer radioactif qui sont en liaison avec la structure des joints.

Le fer Armco utilisé a une pureté de 99,7 %. Or, il semble bien établi que les impuretés ont tendance à se rassembler dans les joints de grains d'un métal pur. Cette ségrégation peut entraîner une modification du phénomène étudié. C'est pourquoi nous avons répété la même expérience (traitement sous hydrogène de 114 h à 725 °C) sur un échantillon de fer Fast et un échantillon de fer ex-carbonyle fritté, laminé et recristallisé. Les figures 1.7. et 1.8. représentent les autoradiographies obtenues après abrasion de la même épaisseur de métal, soit 20 microns. On constate encore la prédominance du phénomène d'autodiffusion intergranulaire à 725 °C. On notera la forme tourmentée des contours de grains du fer ex-carbonyle, structure due au traitement très particulier subi par le métal.

1.5. — IMPORTANCE DU PHÉNOMÈNE D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

On sait que la diffusion intergranulaire est d'autant moins prépondérante vis-à-vis de la diffusion en volume que la température de recuit est plus élevée. En réalité, les contours d'équiconcentration, même à température élevée doivent présenter l'aspect général de la figure 1.3. Mais à mesure que croît la température, les courbes d'équiconcentration ont un maximum intergranulaire de moins en moins marqué (augmentation de la diffusion en volume et, en conséquence, de la diffusion latérale). Comme d'autre part la quantité de matière diffusant dans les joints de grains est toujours très faible, il est légitime, si l'on étudie la diffusion à température suffisamment élevée, de supposer que le phénomène global peut se décrire par les lois de la diffusion en volume. La diffusion intergranulaire apporte encore une contribution à la diffusion mais elle n'est plus accessible par les moyens expérimentaux actuellement utilisés. Cette approximation est souvent justifiée *a posteriori* par les résultats quantitatifs. Mais il semble plus simple dans la conduite d'une étude où se superposent les phénomènes de diffusion en volume et de diffusion intergra-

nulaire, d'avoir une idée, même approximative, de l'importance relative des deux phénomènes, avant d'aborder l'aspect quantitatif du problème.

Nous avons soumis différentes plaquettes de fer Armco à gros grains à des traitements d'autodiffusion pendant 72 heures et à des températures variant de 700 à 850 °C. Nous avons ensuite étudié les autoradiographies fournies par ces échantillons après enlèvement de couches successives. Toutes les autoradiographies ont été posées pendant le même temps et développées dans des conditions identiques. L'examen des images obtenues a permis de déterminer pour chaque échantillon :

— la pénétration intergranulaire, définie par la profondeur au delà de laquelle on n'observe plus de contours de grains, dans les conditions de temps de pose et de développement fixées;

— la pénétration en volume, définie par la profondeur au delà de laquelle les joints apparaissent en noir sur fond blanc.

La méthode choisie est peu précise, en particulier parce que les rayons β , de ^{59}Fe , principaux responsables du noircissement des émulsions, ne sont arrêtés que par une certaine épaisseur de métal. Néanmoins, les résultats obtenus, présentés sur la figure 1.9. montrent nettement comment varie l'import-

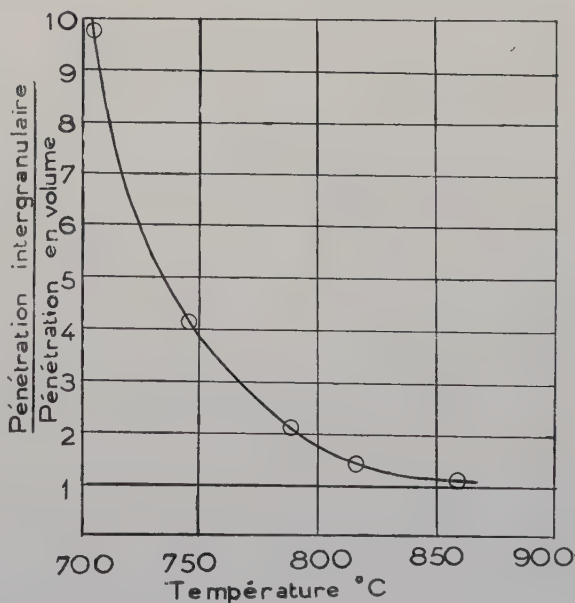


Fig. 1.9.

Variation de l'importance relative de la pénétration de fer radioactif aux joints de grains et en volume, en fonction de la température.

tance relative des deux types de diffusion avec la température. A 700 °C, par exemple, la diffusion intergranulaire intéresse une profondeur environ dix fois plus grande que la diffusion en volume. Par contre, au delà de 850 °C, on peut assimiler avec une bonne précision la diffusion à un phénomène massif.

Signalons dès maintenant que ce fait amène à formuler quelques remarques sur l'étude quantitative de la diffusion en volume du fer en phase α . En toute rigueur, l'étude de ce phénomène n'est possible que dans un domaine de température très restreint (de 850 °C à 910 °C, point de transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$), si l'on utilise des échantillons polycristallins. Pour étendre le domaine de température, il apparaît essentiel de tenir compte de la grande importance de l'autodiffusion intergranulaire à basse température. La meilleure solution consiste alors à utiliser des échantillons monocristallins.

1.6. — AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE ET STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS

On a pu remarquer, en comparant les figures 1.5. et 1.6. que certains joints de la micrographie n'étaient pas marqués sur l'image autoradiographique (joint AB par exemple). D'autres joints n'ont pas subi une diffusion analogue sur toute leur longueur. Considérons par exemple le joint CD dont l'orientation varie brusquement en E. On constate que seule la partie CE est marqué sur l'autoradiographie. Ces observations nous ont conduit à chercher dans quelle mesure l'étude d'autoradiographies après diffusion intergranulaire peut renseigner sur la structure des joints de grains.

1.6.1. - Position du problème de la structure des joints de grains.

Rosenhain, à qui l'on doit l'idée de s'attacher à la structure des joints de grains, les assimilait à des régions amorphes séparant des grains cristallisés. Cette hypothèse a été depuis abandonnée au profit de la théorie du réseau de transition imaginée par Hargreaves et Hills (14) en 1929. Depuis cette époque, un grand nombre d'expériences ont toutes contribué à en renforcer la validité.

D'après cette théorie, le joint séparant deux cristaux parfaits est une zone *cristallisée*, mais dont la structure est intermédiaire entre celles des deux grains considérés. Il en résulte que les lois de périodicité des milieux cristallins n'y sont qu'approximativement suivies et que la structure d'un joint est d'autant plus perturbée qu'il sépare deux cristaux plus désorientés.

Cette théorie a été précisée grâce à l'introduction de la notion de dislocation. Si les deux cristaux sont faiblement désorientés, il est possible de concevoir le joint comme formé d'une succession de dislocations. Dans le plus simple où l'on peut exprimer la désorientation par une rotation de l'angle θ autour d'un axe situé dans le joint et perpendiculaire à un plan important (plan {100} par exemple, dans le cas d'un cristal cubique), on peut montrer que le joint est convenablement décrit comme une succession de dislocations-cônes équidistantes de d .

$$d = \frac{a}{2 \sin \frac{\theta}{2}}$$

a représentant le paramètre cristallin du métal. Si l'angle θ est très faible, d est grand et les dislocations sont indépendantes. Le joint est alors appelé un *sous-joint*. Mais si l'angle θ devient trop grand, les dislocations se rapprochent et interagissent; le joint n'est plus alors redevable d'une description simple.

Dans le cas général, on ne peut pas définir géométriquement un joint de grains par un seul paramètre. Il faut en utiliser 5 (3 définissant la désorientation des réseaux, 2 la position du joint). La structure du joint entre deux cristaux désorientés d'une manière quelconque est alors très perturbée et ne peut plus être décrite simplement. Les tentatives de Mott (15) et de Kê (16) doivent cependant être mentionnées.

L'énergie des joints intergranulaires est directement liée à leur structure. L'énergie interfaciale est en effet beaucoup plus grande si les réseaux des deux cristaux contigus sont géométriquement très éloignés que s'ils sont comparables. C'est ainsi que l'énergie d'un joint de macle doit être très faible, puisque le plan du joint joue le rôle d'un élément de symétrie. L'étude de l'énergie des joints de grains a été réalisée théoriquement dans un mémoire célèbre par Read et Shockley (17). Ces auteurs ont pu tracer des courbes donnant l'énergie d'un joint en fonction de la désorientation.

rientation des cristaux et mettant en évidence des minima dus à des relations d'orientation entre les réseaux contigus (macles). Expérimentalement, Dunn et Lionetti (18) (ferrosilicium), Friedel, Cullity et Crussard (19) (aluminium), Aust et Chalmers (20) (étain), etc., ont effectivement mis en évidence certains minima énergétiques.

Mais la mesure des énergies ne représente pas la seule vérification de la théorie du réseau de transition. Un grand nombre de propriétés des joints dépendent de l'orientation relative des cristaux. Nous pouvons citer la déformation par traction (Chalmers (21)), la fusion des joints de grains (Chalmers (22), Chaudron, Lacombe et Yannaquis (23), Montariol (24)), la vitesse d'attaque chimique (Lacombe et Yannaquis (25)), toutes propriétés sensibles à l'orientation relative des cristaux.

Le phénomène de diffusion n'est que la manifestation tangible de mécanismes élémentaires à l'échelle atomique. On a été amené à imaginer que le phénomène était lié à la présence dans les cristaux d'imperfections ponctuelles ou linéaires (dislocations), ces deux types de défauts étant d'ailleurs intimement liés par des interactions. Si la diffusion est, pour certaines températures, préférentielle aux joints de grains, c'est que ceux-ci présentent alors une densité d'imperfections très supérieure à celle de la masse des cristaux. On conçoit donc comment la diffusion intergranulaire puisse se rattacher à la structure des joints de grains. Si un joint déterminé raccorde des cristaux peu désorientés, son énergie est faible, il contient peu de dislocations, la diffusion doit y être difficile. Signalons cependant l'expérience de Hendrickson et Machlin (26) sur des monocristaux d'argent contenant des dislocations. Par des mesures indirectes, ces auteurs ont suggéré que l'autodiffusion pouvait s'effectuer par l'intermédiaire de canaux de dislocations.

Achter et Smoluchowski (27) ont ouvert la voie à la possibilité d'étudier la structure des joints de grains grâce à la diffusion intergranulaire, par des procédés micrographiques. Depuis, un certain nombre d'études ont été effectuées dans ce domaine que l'emploi des traceurs radioactifs semble rendre d'un abord commode. Le plus souvent, les expériences ont été réalisées sur des joints définis par un ou deux paramètres de désorientation. On a constaté l'existence de maxima de pénétration intergranulaire et de certains minima qui sont parfois en accord avec les prévisions de Read et Shockley (17). Les études quantitatives sont caractérisées par une grande difficulté

due en premier lieu à la nécessité de définir rigoureusement la géométrie des joints de grains. En effet, si les trois paramètres définissant la désorientation des cristaux jouent un rôle important, il ne faut pas négliger l'influence des paramètres qui fixent la position d'un joint par rapport aux réseaux cristallins contigus. C'est ce point que nous avons d'abord tenté d'examiner en étudiant l'autodiffusion du fer.

1.6.2. - Influence des paramètres définissant géométriquement les joints de grains dans l'autodiffusion intergranulaire.

Nous avons soumis à un recuit de diffusion à 650 °C pendant trente jours en atmosphère d'argon des échantillons de fer Armeo. Nous avons ensuite examiné les autoradiographies obtenues à des profondeurs de 20, 40 et 60 microns.

Nous présentons ci-dessous certains documents significatifs.

Les figures 1.10, à 1.13, représentent respectivement la micrographie d'une plage de fer Armeo et les autoradiographies correspondantes, prises à des profondeurs de 20, 40 et 60 microns. Le joint séparant les cristaux A et C n'est pratiquement pas visible sur la micrographie. Ceci suggère que les deux cristaux présentent une face identique à l'attaque micrographique. Les autoradiographies montrent que la partie DE du joint est formée d'une série de gradins sensiblement parallèles. Seuls les paliers ont subi une diffusion préférentielle importante. A 40 microns de profondeur, ils sont encore légèrement visibles, mais ils disparaissent complètement sur la figure 1.13. Ce résultat montre donc que, bien que la désorientation des réseaux A et C soit fixée, le comportement du joint est très différent suivant son orientation. Il est, d'autre part, notable que les parties parallèles du joint se comportent de la même manière.

L'étude des diagrammes Laue donnés par les deux cristaux A et C (fig. 1.14.) confirme que les deux grains ont un même plan {111} voisin du plan de l'échantillon, mais la désorientation des deux cristaux ne peut pas être définie d'une manière simple.

Plus frappant est sans doute le cas du joint séparant le cristal A du cristal insulaire B. On sait, en effet, que les cristaux insulaires présentent des relations d'orientation avec la matrice. Ce sont d'ailleurs ces relations qui

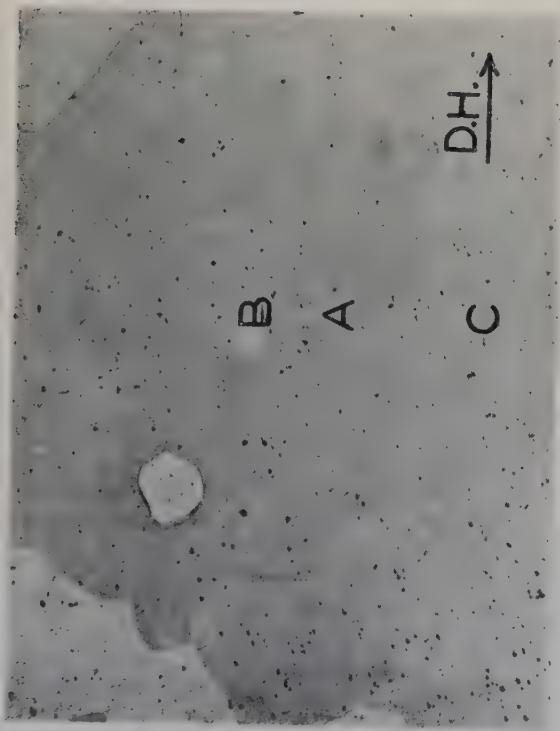


Fig. 1.10. $\times 35$
Micrographie d'une plaque de fer Armco. Attaque nital.

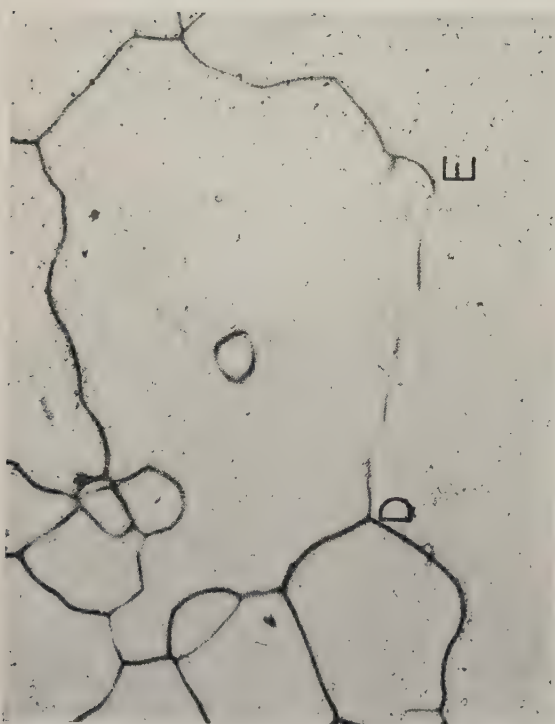


Fig. 1.11. $\times 35$
Autoradiographie de la même plaque après dissolution de 20 μ . Recuit de 30 jours à 650 °C sous argon. Noter la forme en gradins du contour D E.

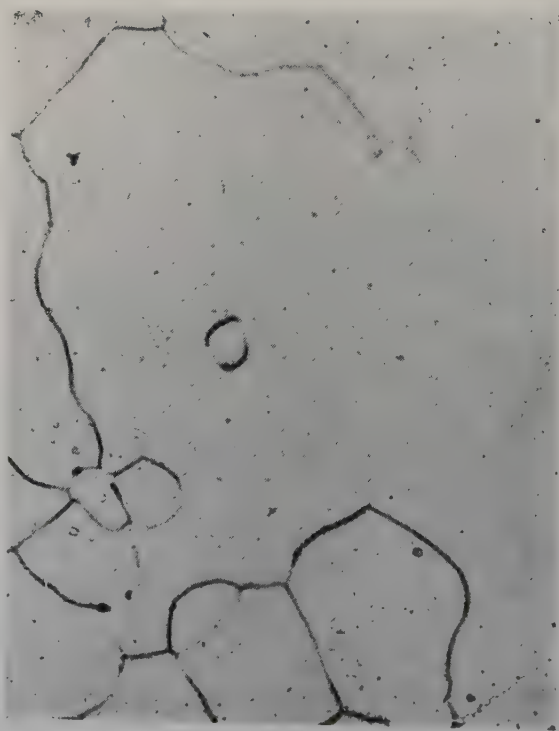


Fig. 1.12. $\times 35$
Autoradiographie de la même plaque après dissolution totale de 40 μ .

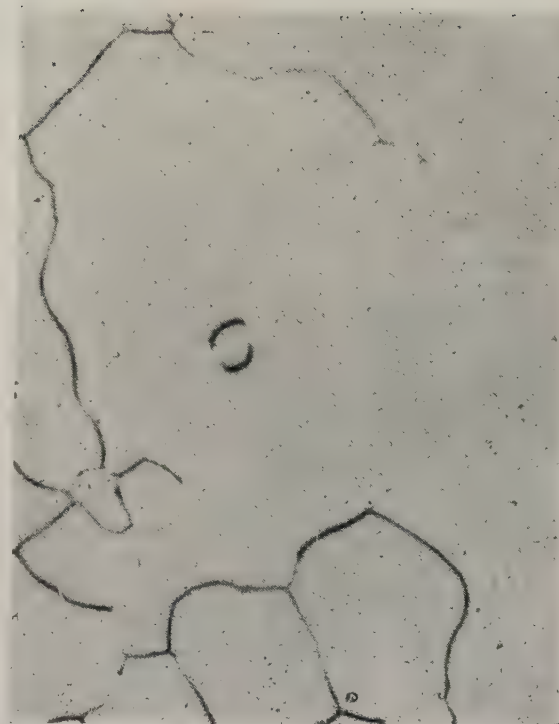


Fig. 1.13. $\times 35$
Autoradiographie de la même plaque après dissolution totale de 60 μ .

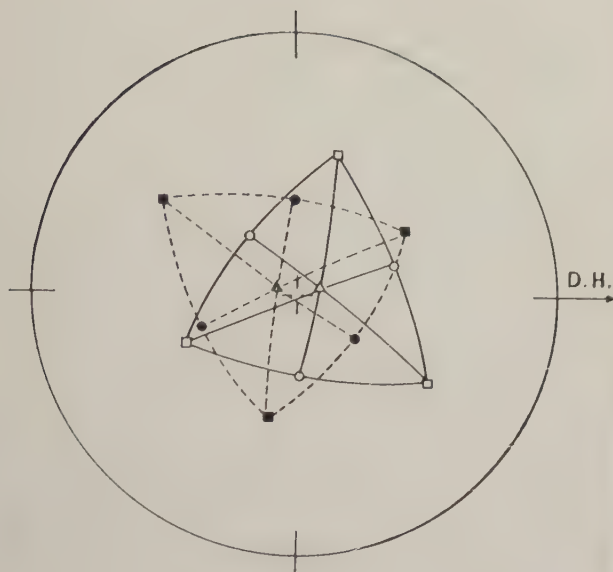


FIG. 1.14.

Projection stéréographique du cristal A (traits pleins) et du cristal C (traits pointillés). Pôles $\{100\}$ (carrés), $\{110\}$ (cercles), $\{111\}$ (triangles). La direction D. H. est parallèle à la direction D. H. de la micrographie.

rendent difficile leur disparition par recuit. Les deux réseaux sont, ou faiblement désorientés, ou en position de macle approchée (28), (29).

On constate, dès la première autoradiographie (20 microns) que la pénétration de

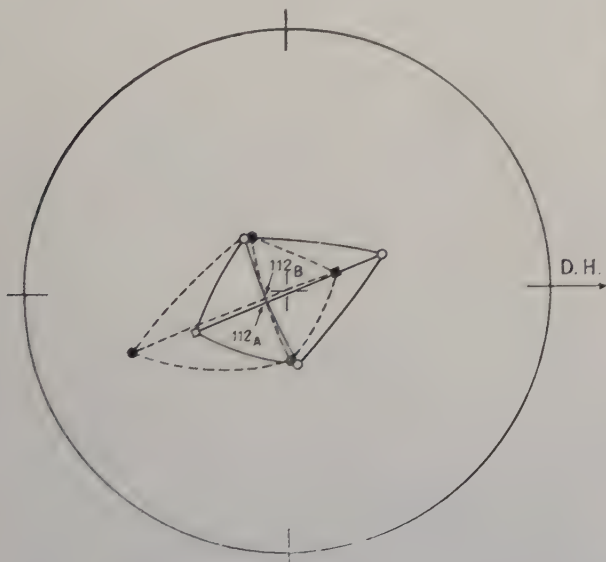


FIG. 1.15.

Projection stéréographique du cristal A (traits pleins) et du cristal B (traits pointillés). Pôles $\{100\}$ (carrés), $\{110\}$ (cercles), $\{111\}$ (triangles). La direction D. H. est parallèle à la direction D. H. de la micrographie.

radioélément a été très faible dans deux régions grossièrement parallèle du joint A/B. Ce phénomène devient très net sur les autoradiographies suivantes.

Or les diagrammes de Laue des deux cristaux (fig. 1.15.) montrent qu'ils occupent la position de macle approchée $\{112\}$ caractéristique des réseaux cubiques centrés. On se trouve donc dans une condition favorable pour que le joint présente un minimum d'énergie et donc, pour que la diffusion intergranulaire

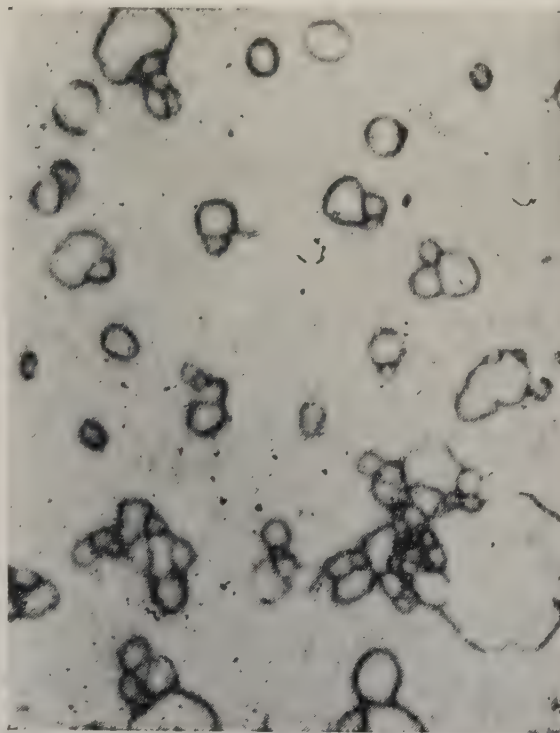


FIG. 1.17.

X 60

Comportement de différents cristaux insulaires situés au sein d'un même cristal de fer Armeo. Traitement de 30 jours à 650 °C sous argon.

y soit peu importante. Mais cette condition n'est pas suffisante : il faut, de plus, que le joint lui-même se trouve dans le plan de symétrie des deux cristaux, en l'espèce $\{112\}$. C'est ce que confirme la comparaison des autoradiographies et de la projection stéréographique.

Le cas des cristaux insulaires est complexe, d'une manière générale, comme le montre la figure 1.16. où l'on note des aspects très différents des joints de grain selon les cristaux considérés. Cette figure confirme que l'orientation du joint par rapport aux réseaux contigus joue un rôle fondamental dans la facilité de diffusion intergranulaire.

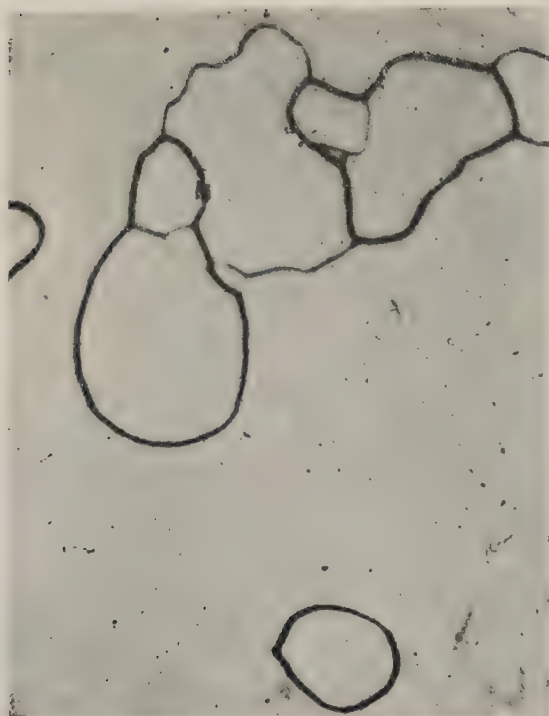


FIG. 1.17. $\times 40$
Autoradiographie réalisée sur un échantillon de fer
Armco. Recuit de 30 jours à 650 °C sous argon. Image
prise à 20 μ de l'interface.

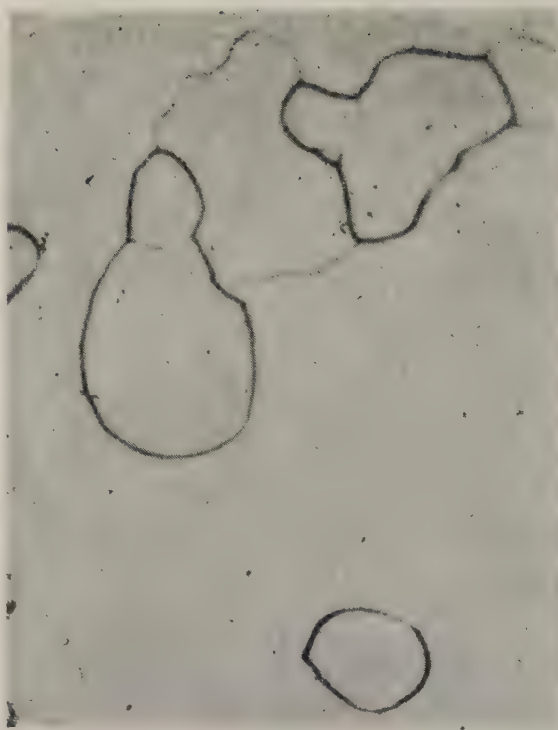


FIG. 1.18. $\times 40$
Même plage, à 40 μ de l'interface.

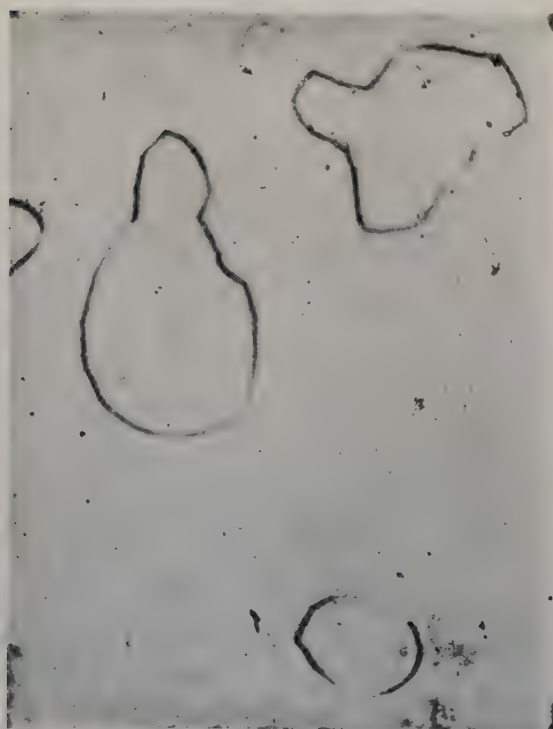


FIG. 1.19. $\times 40$
Même plage, à 60 μ de l'interface.

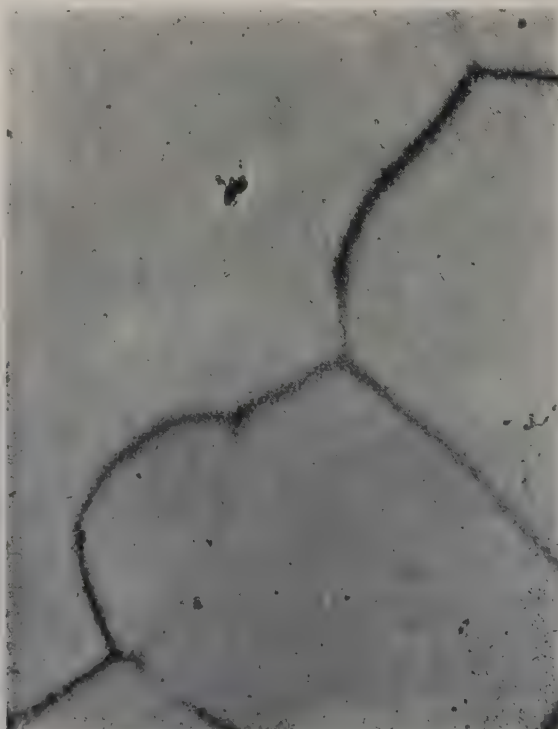


FIG. 1.20. $\times 80$
Mise en évidence de la variation de concentration en fer
radioactif dans un joint dont l'orientation varie par
rapport à celle des cristaux contigus.

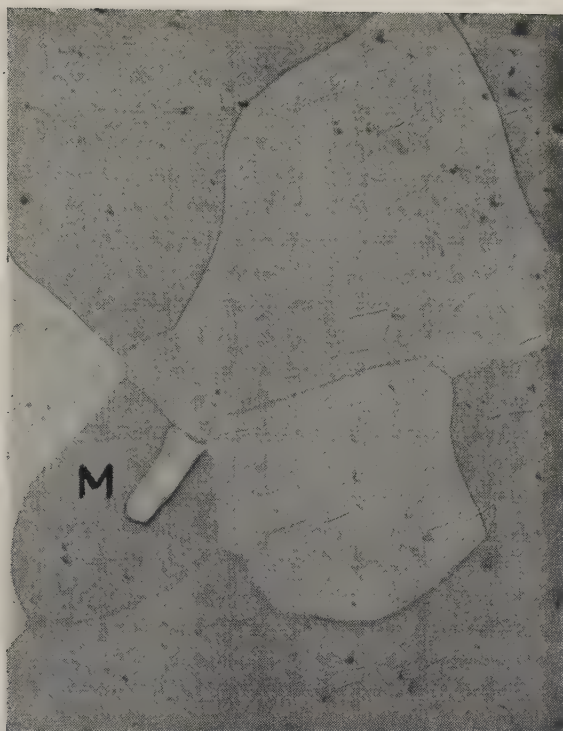


FIG. 1.21. $\times 80$
Micrographie d'une page de fer Armco. Attaque nital.

Les figures 1.17. à 1.19. montrent encore la différence de pénétration du radioélément dans les joints de grains selon la géométrie de ces derniers et la figure 1.20. montre nettement comment peut varier la diffusion intergranulaire lorsque le joint change brutalement d'orientation.

Le cas des cristaux en position de macle est très important. La figure 1.21. représente la micrographie après un traitement de trente jours à 650 °C et une abrasion de 40 microns de métal. On note, comme il est normal, que certains joints n'ont presque pas subi de diffusion intergranulaire, mais, de plus, on constate que la macle rectiligne M n'est marquée que dans sa partie non cohérente. La diffusion dans les joints cohérents a été impossible, car ils se trouvaient alors dans le plan de symétrie des réseaux, c'est-à-dire dans un état d'énergie minimum.

1.6.3. - Applications des autoradiographies obtenues après autodiffusion intergranulaire.

Le paragraphe précédent montre que la méthode autoradiographique d'étude de l'autodiffusion intergranulaire permet d'établir une relation directe entre le noircissement des

joints et leur structure. Ce procédé est rapide et d'interprétation directe, ce qui n'est pas toujours le cas des méthodes micrographiques classiques : la formation de couches épitaxiales à la surface des métaux, par exemple, permet de définir de faibles désorientations de cristaux contigus mais n'offre pas la possibilité d'examiner les joints de grains eux-mêmes. Or, de nombreux mécanismes métallurgiques sont en relation directe avec la structure des joints (précipitations, ségrégations intergranulaires, etc.).

Il semble donc intéressant d'utiliser l'autodiffusion intergranulaire comme une technique métallographique. Les images obtenues permettent de classer grossièrement les joints en fonction de leur énergie. Leur superposition avec les photographies obtenues par les procédés métallographiques classiques peut permettre alors de mettre en évidence des relations intéressantes. On a pu ainsi montrer que les ségrégations intergranulaires de soufre dans un alliage fer-soufre à très faible teneur en soufre radioactif se produisaient préférentiellement dans les joints de forte énergie et qu'il en était de même des impuretés d'un fer 99,96 % soumis à des traitements thermiques de part et d'autre du point de transformation allotropique $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (13)

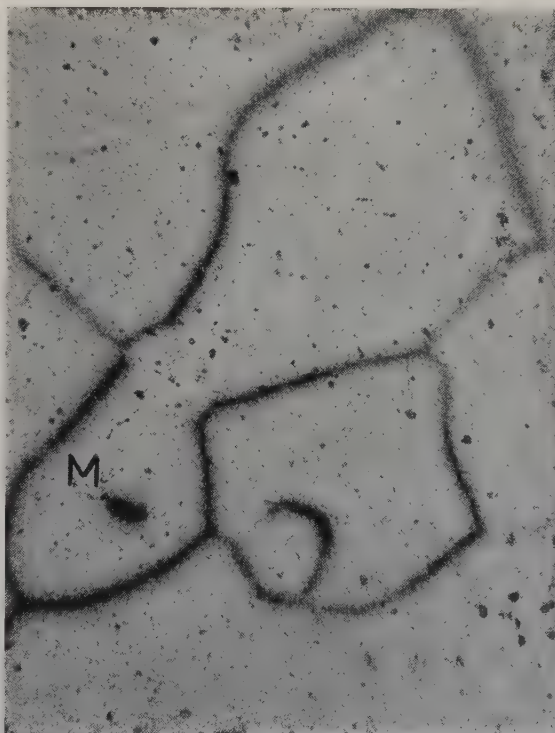


FIG. 1.22. $\times 80$
Autoradiographie de la même plaque. Recuit de 30 jours à 650 °C sous argon. La macle M n'est marquée que sur sa partie non cohérente.

1.6.4. - Mise en évidence directe de la diffusion dans les sous-joints de polygonisation.

L'énergie des sous-joints est faible, mais non nulle. La diffusion doit donc y être possible, mais le problème est de savoir si le phénomène peut être observé directement.

Achter et Smoluchowski (27) avaient, comme nous l'avons dit, tracé des courbes donnant la profondeur de pénétration de substance diffusante dans des joints définis par un seul paramètre, θ , en fonction de θ . Leur conclusion était que l'on n'observait de différence entre la diffusion intergranulaire et la diffusion en volume que pour un angle θ supérieur à un seuil d'environ 20° . Turnbull et Hoffman (30) reprirent des expériences identiques dans le

Le résultat de Achter et Smoluchowski fut alors attribué à l'insuffisante sensibilité des techniques micrographiques.

Yukawa et Sinnott (8), grâce à une méthode autoradiographique de haute sensibilité, étudièrent la diffusion intergranulaire du nickel radioactif dans des bicristaux de cuivre et tracèrent des courbes de pénétration. Ils purent ainsi montrer que la diffusion était préférentielle dans des joints de grains définis par $\theta \approx 2^\circ$. Ainsi qu'on pouvait le prévoir, les courbes, extrapolées à $\theta = 0$, passaient par la pénétration correspondant à la diffusion en volume.

D'autres preuves indirectes de la possibilité de diffusion ont été appelées par Henrickson et Machlin (26) (voir plus haut) et par la mise en évidence d'anisotropie de diffusion dans des joints de faible désorientation de plomb (31) et l'argent (32).

Mais il nous a semblé intéressant de chercher à obtenir une preuve *directe* de l'autodiffusion dans les joints de faible désorientation en faisant diffuser du fer radioactif dans du fer très fortement polygonisé. L'expérience a été réalisée par recuit d'autodiffusion à 700°C pendant 66 heures. Après recuit, on a éliminé par abrasion des couches successives de très faible épaisseur parallèlement au front de diffusion et posé chaque fois une autoradiographie pendant huit jours. Au début, le noircissement de l'image est uniforme (diffusion en volume). A une très faible distance au delà de la limite perceptible de la diffusion en volume, l'image montre un réseau continu et intense de lignes correspondant aux joints de grains et, à l'intérieur de celles-ci, réseau de lignes beaucoup plus fines (fig. 1.23.). A une plus grande profondeur, seul apparaît le réseau des joints de grains.

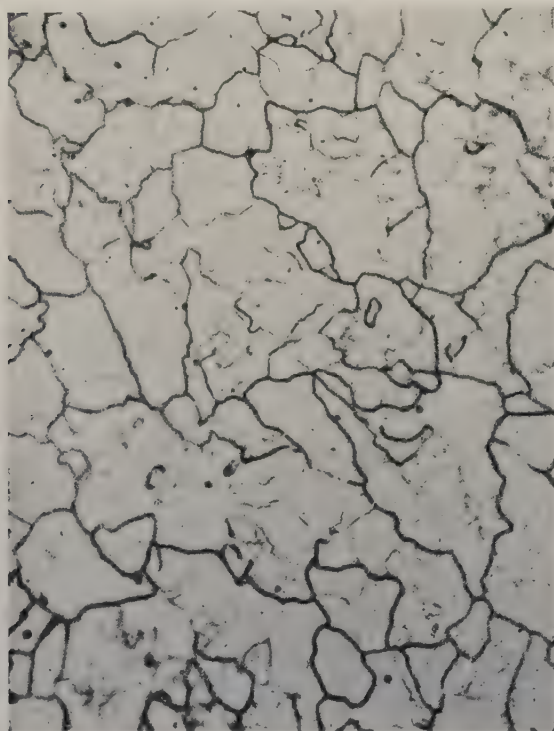


FIG. 1.23. × 20

Mise en évidence de l'autodiffusion préférentielle dans les sous-joints de polygonisation. Fer Armeo traité 66 h à 700°C sous vide.

cas de l'autodiffusion de l'argent dans des joints séparant des bicristaux faiblement désorientés. Ils purent constater indirectement par comptage et utilisation de la théorie des dislocations, directement par autoradiographie que l'on pouvait encore observer une diffusion préférentielle dans un joint défini par $\theta = 9^\circ$.

La comparaison de l'autoradiographie (fig. 1.24.) et de la micrographie (fig. 1.25.) permet d'affirmer que le réseau de lignes fines correspond bien aux sous-joints de polygonisation. Sur la figure 1.25., l'identification des joints et des sous-joints est facilitée par l'apparition de stries parallèles d'orientation différente suivant les *grains*. Elles sont dues au polissage électrolytique très court effectué sur la surface ayant donné l'autoradiographie de la figure 1.24.

Il est notable que la pénétration du fer radioactif dans certains joints, AB par exemple est bien plus faible que dans la plupart des sous-joints. On retrouve donc encore l'in-

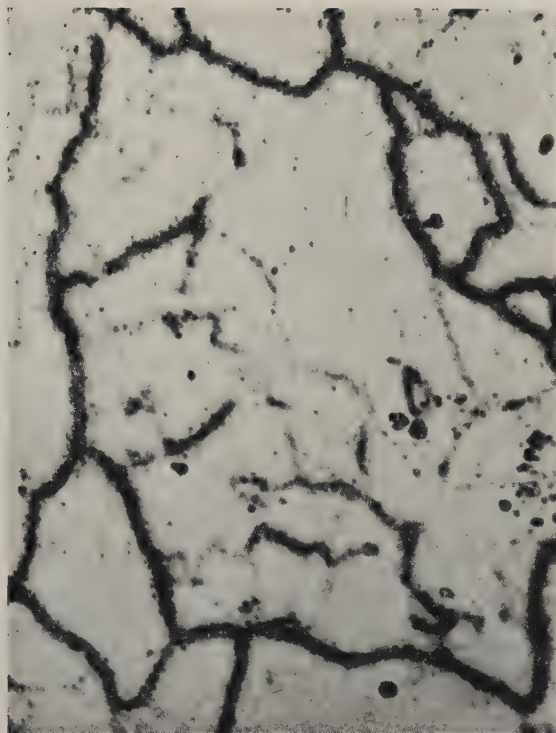


FIG. 1.24. × 70
Agrandissement d'une plage de l'autoradiographie précédente.

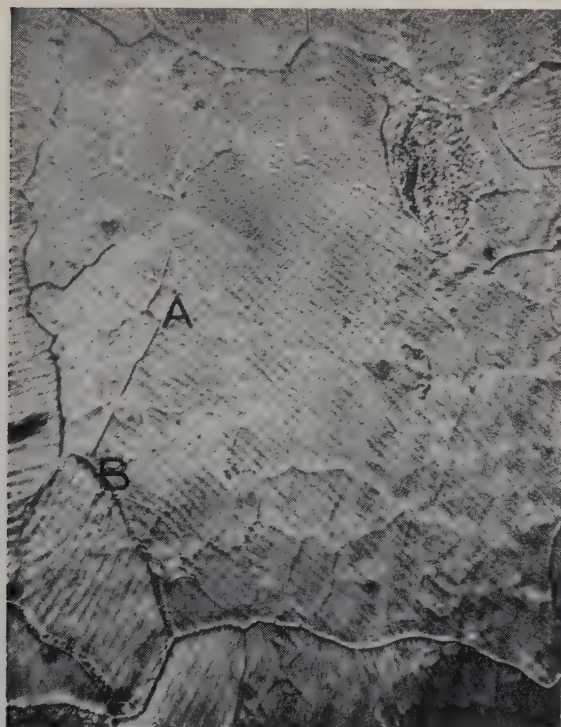


FIG. 1.25. × 70
Micrographie de la même plage. Attaque par une solution d'acide métanitrobenzènesulfonique dans l'éthanol.

fluence des paramètres géométriques sur la diffusion.

L'insuccès rencontré jusqu'ici dans la détection directe de l'autodiffusion dans les sous-joints peut être attribué à la très faible concentration d'atomes radioactifs dans les sous-joints. Nous avons dit que la diffusion intergranulaire ne pouvait s'observer que grâce à la diffusion latérale. Celle-ci est d'autant plus importante que la concentration d'atomes radioactifs dans le joint est plus élevée. Il en résulte que la diffusion, normalement aux sous-joints, n'est importante qu'au volume du dépôt radioactif. La perception des sous-joints

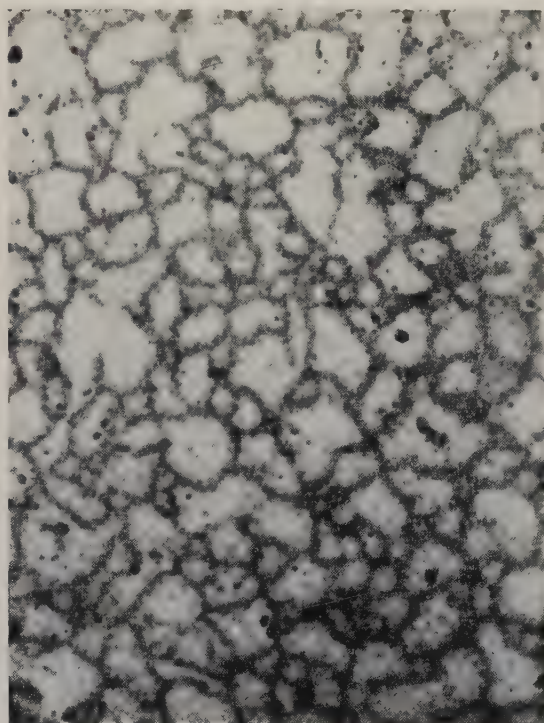


FIG. 1.26. × 80

Mise en évidence par autoradiographie de la diffusion préférentielle de fer radioactif dans les joints de grains du nickel. Traitement de 192 h à 700 °C sous vide.

n'est ainsi possible qu'à une distance très faible au delà de la limite de la diffusion en volume. La principale difficulté est donc d'observer la surface au delà de la limite de diffusion en volume, mais suffisamment près pour que les sous-joints soient visibles. La latitude d'observation est réduite à quelques microns.

1.6.5. - Diffusion intergranulaire du fer radioactif dans le nickel.

L'emploi du fer radioactif dans les expériences de diffusion n'est évidemment pas limité à l'étude de l'autodiffusion. Les isotopes du fer, surtout ^{59}Fe se prêtent particulièrement bien aux études autoradiographiques (période assez longue, possibilité d'obtenir des isotopes sans entraîneur, énergie favorable des rayons β). Il semble donc que ^{59}Fe représente un bon exemple de radioisotope pour l'étude des joints de métaux dont les isotopes sont

moins favorables, à condition que la mise en solution solide soit facile. Par exemple, la solubilité du fer est beaucoup trop faible dans le cuivre pour qu'on puisse obtenir facilement des autoradiographies d'une netteté suffisante. Nous avons vérifié cette possibilité en étudiant, par les mêmes méthodes que pour l'autodiffusion, la diffusion du fer dans du nickel. La figure 1.26. représente une des autoradiographies obtenues. On y notera l'absence complète de macles rectilignes qui, on le sait, sont très fréquentes dans les cas des métaux cubiques à faces centrées.

CHAPITRE II

Étude de l'autodiffusion en volume du fer en phase alpha

2.1. — DÉFINITION DES CONSTANTES D'AUTODIFFUSION EN VOLUME

Nous avons vu (1.1.1.) que si un mécanisme de diffusion intéressait uniquement le volume des cristaux, on pouvait exprimer la concentration c de substance diffusante en fonction du temps t et d'une seule variable géométrique, x (l'axe des x étant normal au dépôt).

Dans ces conditions, on montre qu'il existe entre c , t et x la relation différentielle :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.1.)$$

connue sous le nom d'équation de Fick.

En réalité, l'étude des équilibres thermodynamiques montre que la diffusion ne se produit pas à proprement parler sous l'action d'un gradient de concentration, mais d'un gradient de potentiel chimique. Mais, dans le cas de l'autodiffusion, il est permis d'identifier ces deux grandeurs, puisqu'il n'y a pas de gradient de concentration chimique. Le phénomène se manifeste simplement par une tendance à l'égalisation de la concentration en atomes radioactifs dans toute la masse du métal. On pourrait alors parler de gradient de radioactivité.

Dans le cas général, D dépend de la concentration c , ce qui rend assez difficile la

manipulation de (2.1.). Cependant, si les atomes de substance diffusante peuvent, avec une bonne approximation, être considérés comme identiques aux atomes de substance inerte (cas de l'autodiffusion), on peut considérer que D est une constante à une température donnée et écrire que :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.2.)$$

relation analogue à l'équation classique de transmission de la chaleur.

D est appelé coefficient d'autodiffusion en volume. Il varie avec la température T suivant une relation d'activation d'Arrhennus :

$$D = D_0 \exp (-Q/RT) \quad (2.3.)$$

R étant la constante des gaz parfaits.

Les « constantes d'autodiffusion » D_0 et Q sont appelées respectivement facteur de fréquence et énergie d'activation. Q s'exprime généralement en électrovolts ou en kilocalories par atome-gramme, D_0 en centimètres carrés par seconde.

La résolution de l'équation (2.2.) permet, connaissant :

$$c(x, t)$$

de déduire D à la température T . Mais (2.2.) étant une équation aux dérivées partielles, elle a une infinité de solutions. La résolution n'est

donc possible que si l'on connaît pour chaque expérience :

1° Les conditions initiales, fixant l'état du système au temps $t = 0$.

2° Les conditions aux limites, fixant l'état du système à un autre instant t et tenant compte des paramètres géométriques imposés à l'expérience.

2.2. — ETAT DU PROBLÈME DE L'AUTODIFFUSION DU FER EN PHASE ALPHA

Depuis une dizaine d'années, les déterminations de constantes d'autodiffusion se sont multipliées pour deux raisons principales :

1° L'autodiffusion intéresse les physiciens de l'état solide, car elle permet d'aborder, sous une forme particulièrement simple, l'étude de l'agitation thermique des atomes dans un réseau cristallin.

2° Elle intéresse également les métallurgistes, car elle intervient directement dans l'explication de mécanismes importants, comme le fluage ou le frittage des métaux. D'autre part, la connaissance des constantes d'autodiffusion en volume est indispensable à la résolution quantitative du problème beaucoup plus complexe de l'autodiffusion intergranulaire.

La détermination des constantes d'autodiffusion se heurte cependant à un certain nombre de difficultés expérimentales, dues au fait que les coefficients D sont très petits (10^{-8} cm²/s au maximum). Il en résulte que l'accord est loin d'être réalisé, dans un grand nombre de cas, entre les valeurs données par divers auteurs. Si les résultats concordent assez bien pour des métaux comme l'argent ou l'or, soumis à de nombreuses déterminations, il est loin d'en être de même pour d'autres éléments.

Le fer alpha appartient malheureusement à cette dernière catégorie. Lorsque nous avons essayé à notre retour de déterminer les constantes d'autodiffusion du fer en phase alpha, nous connaissions les trois groupes de résultats groupés dans le tableau III.

D'autre part, Cizeron (9) avait montré que le frittage de poudre de fer était régi par une énergie d'activation comprise entre 58 et

TABLEAU III

Valeurs des constantes d'autodiffusion
en volume du fer α

RÉFÉ- RENCES	DOMAINE de tempé- rature étudié (°C)	Q (kcal/at-g)	D_0 (cm ² /s)
(33)	700-910	73,2	2 300
(11)	810-910	59,7	5,8
(34)	650-850	67,1	530

78 kcal/at-g, dans des conditions où l'on pouvait supposer qu'intervenait préférentiellement l'autodiffusion en volume.

Il n'est pas inutile d'insister sur les raisons qui expliquent l'importante dispersion des valeurs de D_0 et Q :

1° La méthode la plus précise de mesure des coefficients d'autodiffusion est celle connue sous le nom de *méthode de sectionnement*.

On étudie, après diffusion, la pénétration d'une mince couche radioactive par découpage de sections successives et mesure de l'activité de chacune d'elles. Une loi simple relie l'activité des différentes tranches au coefficient de diffusion. Cette technique ne peut donner de bons résultats que si la pénétration de radioélément est suffisamment importante pour qu'on puisse retirer du métal plusieurs couches d'activité mesurable. On peut montrer qu'elle cesse d'être utilisable si le coefficient de diffusion est inférieur à 10^{-10} cm²/s. Or, dans le cas du fer α , D est de l'ordre de 10^{-11} à 875 °C.

On a donc été conduit à utiliser dans le cas du fer, les techniques dites d'*absorption*. Il s'agit alors d'étudier la pénétration de radioélément dans la masse métallique en mesurant périodiquement l'activité globale de l'échantillon. Sous sa forme classique (échantillon d'épaisseur très grande devant la profondeur de pénétration du radioélément), la méthode nécessite la connaissance des caractéristiques d'absorption des rayonnements. En effet, si l'activité à la profondeur x est égale à $c(x)$, elle se manifeste par une activité apparente égale à $c(x) \cdot f(x)$, $f(x)$ étant le facteur d'absorption des rayonnements dans la couche d'épaisseur x . La détermination de $f(x)$ est difficile. D'autre part, l'intégration des équations n'est simple que si $f(x)$ se présente sous une forme exponentielle, en d'autres termes

si l'absorption suit la loi de Lambert. Or, on sait que cette loi n'est rigoureuse que dans le cas des rayonnements électromagnétiques. Si le radioélément émet des particules β , l'utilisation de la loi de Lambert ne constitue qu'une approximation. C'est pourquoi les auteurs responsables des résultats antérieurs ont utilisé comme traceur ^{55}Fe , qui émet uniquement des rayons X.

2° Nous avons signalé dans le chapitre précédent que, devant l'importance de la diffusion intergranulaire, il était nécessaire, soit d'effectuer de nombreuses déterminations des coefficients d'autodiffusion en volume au-dessus de 850°C , soit d'utiliser des monocristaux pour étendre le domaine de température. Or, les résultats antérieurs tiennent parfois compte des mesures effectuées à basse température sur des échantillons polycristallins.

2.3. — CHOIX ET PRINCIPE DE LA MÉTHODE UTILISÉE

Les considérations précédentes nous ont conduit à étudier l'autodiffusion en volume du fer α sur des monocristaux, entre 775 et 850°C et des échantillons polycristallins de 850 à 900°C . Comme nous disposions d'un mélange des isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe et d'un compteur Geiger pour particules β , nous avons dû utiliser les rayonnements émis par ^{59}Fe . Or, ce rayonnement est très complexe (1.2.2.). Pour éviter l'étude de son absorption, nous avons fait appel à une méthode due à Kriukov et Joukhovitsky (35). Cette méthode, grâce à un choix particulier de paramètres géométriques de la diffusion, permet de déterminer de faibles coefficients d'autodiffusion sans connaissance du facteur d'absorption des rayonnements.

Considérons une plaquette métallique d'épaisseur l . Supposons qu'on effectue un dépôt $x = 0$ et dans lequel la concentration en radio-radioactif d'épaisseur $h \ll l$ à la surface élément soit égale à c_0 .

La concentration à l'instant t et à l'abscisse x est donnée par :

$$c = c_0 \frac{h}{l} \left[1 + 2 \exp(-\pi^2 D t / l^2) \cos(\pi x / l) \right] \quad (2.3.)$$

si on suppose négligeable les temps en t de degré supérieur à 1.

Au bout d'un certain temps de recuit, on peut mesurer une activité globale de l'échan-

tillon I_1 du côté de la couche de départ, et une activité I_2 de l'autre côté de la plaquette.

Une couche d'épaisseur dx fournit à l'activité globale I_1 une contribution :

$$dI_1 = G c(x) f(x, l-x) dx$$

G représentant la constante de proportionnalité entre l'activité et le nombre d'impulsion enregistré par le compteur et $f(x, l-x)$, un facteur inconnu tenant compte de l'absorption et de la réflexion des rayonnements.

On a donc :

$$I_1 = \int_0^l G c(x) f(x, l-x) dx$$

$$I_2 = \int_l^0 G c(x) f(l, x-x) dx$$

Kriukov et Joukhovitsky en ont déduit que :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{1 + K \exp(-m't)}{1 - K \exp(-m't)}$$

en posant $m = \pi^2 D/l$

Finalement :

$$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = \log K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t \quad (2.4.)$$

La connaissance de I_1 , I_2 , t et l permet donc de calculer D .

2.4. — TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE EVALUATION DES ERREURS

Nous avons utilisé des plaquettes de fer Armeo dont l'épaisseur variait de 70 à 100 microns.

1° Au-dessus de 850°C on peut utiliser des échantillons polycristallins. On lamine donc directement une tôle de métal jusqu'à une épaisseur de 100 microns. L'épaisseur est ensuite ajustée par dissolution électrolytique. Les plaquettes sont alors recuites pendant 24 heures dans un courant d'hydrogène pour éliminer les contraintes d'écrouissage et faire recristalliser le métal.

2° Les monocristaux nécessaires au-dessous de 850°C ont été préparés par recristallisation secondaire, suivant la technique décrite par Coulomb (13). C'est d'ailleurs la raison pour laquelle nous avons utilisé du fer Armo de préférence à un métal plus pur, Coulomb ayant

montré que la recristallisation en gros grains était beaucoup plus facile. La méthode fournit des tôles de 1 mm d'épaisseur contenant le gros cristaux d'au moins 3 cm de long, pour des conditions convenables d'écrouissage et de recuit. Les cristaux ainsi obtenus sont découpés et amenés à l'épaisseur voulue par dissolution électrolytique dans un bain acétoperchlorique de Jacquet.

Dans les deux cas, les épaisseurs sont déterminées en serrant les échantillons entre deux comparateurs mécaniques au micron. Sur une plaquette réduite à des dimensions de $0,5 \times 0,5$ cm par suite de la dissolution électrolytique, on peut déterminer l'épaisseur en une vingtaine de points. L'épaisseur la plus probable est alors déterminée par les méthodes statistiques classiques.

Les échantillons sont recouverts d'un mélange des isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe par la méthode décrite au chapitre précédent et soumis à un recuit après scellement dans des ampoules de silice. Les températures de recuit sont connues, comme nous l'avons dit, à mieux de $1,5^\circ\text{C}$ près. Certains auteurs ⁽¹¹⁾ ont pris de grandes précautions pour éviter les pertes possibles de métal par évaporation sous vide. En réalité, la tension de vapeur du fer est de l'ordre de 10^{-10} mm de Hg à 700°C et de 10^{-8} mm de Hg à 880°C ⁽³⁶⁾. Si l'absorption des dernières traces d'oxygène par passage sur l'uranium est parfaite, on peut estimer le vide régnant dans les ampoules à environ 10^{-5} mm de Hg. L'évaporation est alors négligeable. Nous l'avons d'ailleurs constaté en broyant un tube de silice ayant contenu un échantillon activé, après un recuit effectué à 892°C . L'activité du tube passé sous un compteur Geiger n'était pas supérieure au fond continu.

Les mesures d'activité sont effectuées à l'aide d'un compteur de Geiger à fenêtre de mica. Les rayons X émis par ^{55}Fe sont complètement arrêtés. Le rendement du compteur est d'environ 99 % pour les rayons β et de 5 % pour les rayons γ . La reproductibilité des conditions géométriques du comptage est réalisée en plaçant les échantillons sur une petite platine que l'on peut amener à environ 2 mm de la fenêtre (rappelons que les plaquettes ont des dimensions de l'ordre de $0,5 \times 0,5$ cm alors que le diamètre de la fenêtre est d'environ 2,5 cm).

L'équation (2.3.) montre que les mesures n'ont de sens qu'au bout d'un temps suffisamment long. Alors, les valeurs de I_1 et I_2

sont peu différentes. Il est donc nécessaire d'effectuer des comptages prolongés de manière à réduire l'erreur sur $(I_1 - I_2)$.

Il est difficile d'évaluer l'erreur sur D , puisqu'elle fait intervenir la connaissance d'une pente m . On peut néanmoins chiffrer les différentes erreurs s'introduisant dans les manipulations.

1° Les épaisseurs sont connues à $2\ \mu$ près. L'erreur relative, pour une épaisseur de $70\ \mu$, est donc d'environ 3 %.

2° Les erreurs de comptage de chaque activité mesurée peuvent être évaluées à 2 %; erreurs comprenant, d'une part, les écarts statistiques dus au caractère aléatoire de l'émission β (on sait qu'il faut enregistrer 10 000 impulsions pour que l'écart quadratique moyen soit de 1 %) et, d'autre part, les erreurs dues à la non-reproductibilité des conditions géométriques de comptage.

3° L'erreur sur le temps de recuit est négligeable, puisque les tubes de silice peuvent être introduits dans le four chaud et en être trempés sans inconvénient.

Ces erreurs sont individuellement faibles, mais :

1° Les épaisseurs interviennent par leurs carrés.

2° L'erreur sur $(I_1 - I_2)$ est grande, même si l'on effectue des comptages prolongés, si I_1 et I_2 sont peu différentes.

3° Les erreurs sur les pentes sont difficiles à déterminer.

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'erreur due à la reproductibilité des conditions géométriques de comptage, la seule erreur sur la détermination des intensités est l'erreur statistique ($\sqrt{I}$ pour une intensité égale à I).

Si, au temps t_1 $\left\{ \begin{array}{l} I_1 = 10\,000 \pm 100 \\ I_2 = 6\,000 \pm 77, \end{array} \right.$ on montre facilement que

$$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = -1,38 \pm 0,05$$

Si, au temps t_2 $\left\{ \begin{array}{l} I_1 = 9\,000 \pm 95 \\ I_2 = 7\,000 \pm 84 \end{array} \right.$

$$\text{Log} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} = -2,16 \pm 0,10$$

La pente déterminée à l'aide des deux points précédents est ainsi égale à :

$$- \frac{0,78 \pm 0,15}{t_1 - t_2}$$

On voit que l'erreur sur la pente peut être importante. En réalité on utilise un assez grand nombre de points expérimentaux et l'erreur totale est plus faible. Il ne nous semble pas possible d'espérer que la pente soit connue avec une précision supérieure à 10 %.

Au total, la précision sur la connaissance de D est ainsi de l'ordre de 15 à 20 %.

Il nous semble donc difficile d'espérer sur D une très grande précision, surtout à basse température, ce qui représente d'ailleurs la situation généralement admise dans l'emploi des méthodes d'absorption.

2.5. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La figure 2.1. représente un réseau de courbes donnant :

$$\text{Log } \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

en fonction du temps de recuit. Les expériences correspondantes ont été réalisées, soit sur des échantillons polycristallins, soit sur des monocristaux. On voit que la variation est bien linéaire pour un temps de recuit suffisant.

De telles expériences nous ont permis de dé-

terminer les valeurs groupées dans le tableau IV.

La figure 2.2. représente la variation de D (portée en ordonnées logarithmiques) en fonction de $1/T$. Les points peuvent être placés avec une assez bonne approximation sur une droite.

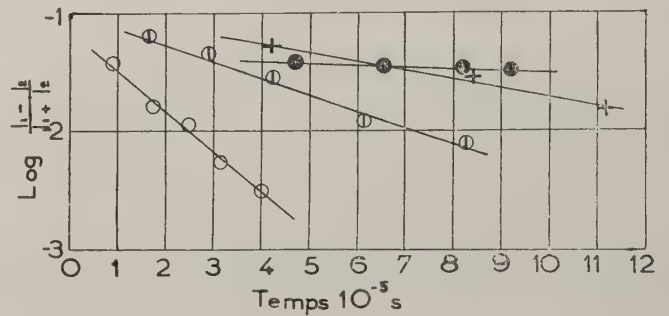


FIG. 2.1.

Vérification de la relation

$$\text{Log } (I_1 - I_2) / (I_1 + I_2) = A - \pi^2 D t / l^2$$

- Echantillon polycristallin. Température 883 °C. Epaisseur 72 microns.
- ⊙ Echantillon polycristallin. Température 867 °C. Epaisseur 81 microns.
- + Echantillon monocristallin. Température 821 °C. Epaisseur 78 microns.
- Echantillon monocristallin. Température 796 °C. Epaisseur 82 microns.

L'application de la méthode des moindres carrés permet de calculer la valeur des constantes d'autodiffusion et de trouver :

$$\begin{aligned} Q &= 64 \text{ kcal/at-g} \\ D &= 16 \text{ cm}^2/\text{s} \end{aligned}$$

TABLEAU IV

Variation du coefficient d'autodiffusion du fer en phase α avec la température

TEMPÉRATURE (°C)	TEMPÉRATURE (°K)	1/T (°K ⁻¹)	EPAISSEUR (cm)	PENTE	D (cm ² /s)
775	1 048	9,54 . 10 ⁻⁴	82 . 10 ⁻⁴	0,15 . 10 ⁻⁶	1,00 . 10 ⁻¹²
796	1 069	9,35	82	0,16	1,07
821	1 094	9,14	78	0,37	2,3
848	1 121	8,92	82	0,64	4,3
865	1 138	8,79	100	1,14	11,14
867	1 140	8,77	81	1,32	8,7
883	1 156	8,65	72	3,36	17,4
892	1 165	8,58	78	2,88	17,5

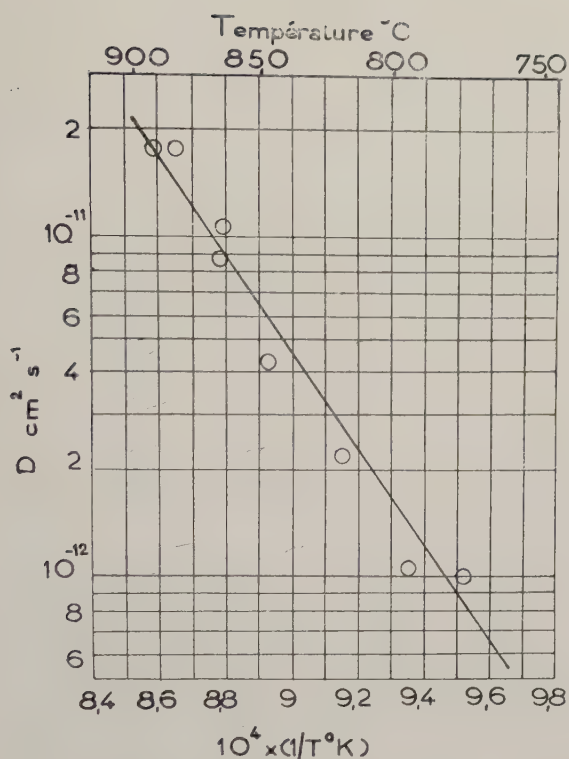


FIG. 2.2.
Variation de D , en ordonnées logarithmiques,
en fonction de $1/T$.

Nous avons groupé dans le tableau III les valeurs des constantes d'autodiffusion en volume du fer en phase α connues au moment où nous avons à notre tour tenté de les déterminer.

D'autres valeurs sont venues depuis compléter cet ensemble. Elles sont groupées dans le tableau V. La figure 2.3. donne l'ensemble des points expérimentaux déterminés par les divers auteurs.

2.6. — DISCUSSION DES RÉSULTATS

Devant la dispersion importante des résultats obtenus, on peut se demander quelles sont les valeurs les plus probables des constantes d'autodiffusion du fer en phase α .

La constante D_0 , par sa définition même (extrapolation de D à $1/T \rightarrow 0$) est toujours connue avec une précision bien plus faible que Q . C'est pourquoi, avant de rattacher D_0 pour un métal donné, aux propriétés de son réseau cristallin (en particulier à la fréquence de vibrations des atomes), il est d'abord nécessaire que Q soit connue avec une bonne précision. Pour certains métaux on a effectivement pu obtenir des valeurs de D_0 relativement précises qui ont permis de vérifier les prévisions des physiciens de l'état solide selon lesquelles D_0 est faible (le plus souvent compris entre 0,1 et 1 cm^2/s , dans le cas des

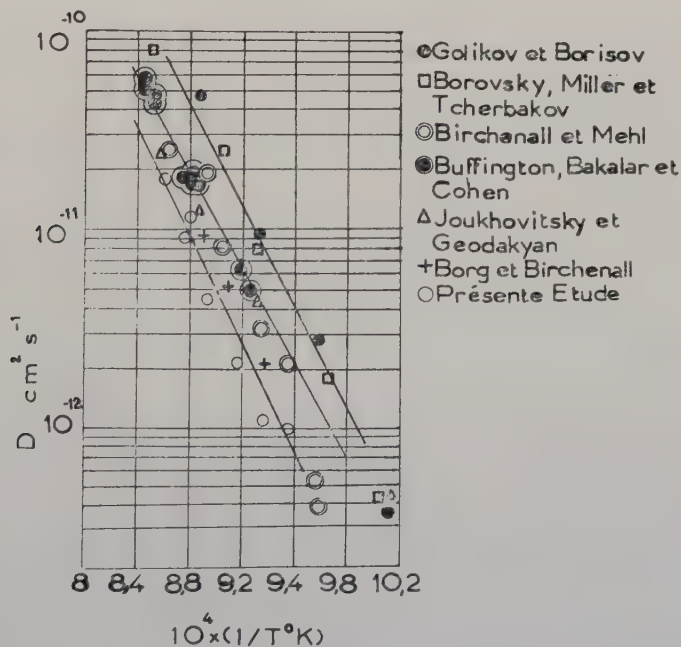


FIG. 2.3.
Ensemble des valeurs de D concernant l'autodiffusion
du fer cubique centré.

TABLEAU V
Ensemble des constantes d'autodiffusion en volume du fer α

AUTEURS	RÉFÉ- RENCE	DOMAINE de température étudié (°C)	Q (kcal/at.g)	D ₀ (cm ² /s)	VALEUR DE D calculée à 1 436 °C
Birchenall et Mehl	(32)	700-910	73,2	2 300	11,2 . 10 ⁻⁷
Buffington, Bakalar et Cohen	(11)	810-910	59,7	5,8	1,4 . 10 ⁻⁷
Golikov et Borisov	(34)	650-850	67,1	530	15,4 . 10 ⁻⁷
Joukhovitsky et Geodakyan	(37)	700-850	47,4	0,019	0,18 . 10 ⁻⁷
Borovsky, Miller et Tcherbakov	(38)	705-900	56,5	3,2	210 . 10 ⁻⁷
Borg et Birchenall	(39)	700-850	67,2	118	2,5 . 10 ⁻⁷
Présente étude		775-890	64,1	18	1,2 . 10 ⁻⁷

métaux cubiques à faces centrées). La détermination de Q par la pente d'une droite n'est facile que si les points expérimentaux sont connus avec une bonne précision. Or celle-ci dépend de deux conditions :

1° Elle est d'autant plus grande que D est plus élevé.

2° Elle n'a de sens que si le phénomène d'autodiffusion en volume n'est pas perturbé par d'autres mécanismes.

La figure 2.3. montre que le cas du fer est particulièrement défavorable pour que la première condition soit réalisée. A 910 °C, c'est-à-dire juste au-dessous du point de transformation allotropique du fer, D est de l'ordre de 5 . 10⁻¹¹. Il est ainsi nécessaire de mesurer des coefficients variant de 10⁻¹¹ à 10⁻¹², donc de faire appel à des techniques spéciales. Il est difficile de comparer diverses valeurs de D actuellement connues pour une même température, car toutes les déterminations ont été effectuées à l'aide de méthodes expérimentales différentes. Il est cependant vraisemblable, à ne considérer que les points obtenus à température élevée que chacune d'elles doit être entachée d'un certain nombre d'erreurs systématiques. Ce point de vue est confirmé par la mesure du coefficient d'autodiffusion du fer à 1 436 °C effectué par Buffington, Bakalar et Cohen (11). Le fer se trouve alors en phase prolongement structural du domaine α . Le coefficient d'autodiffusion est élevé et peut être déterminé par la mé-

thode de sectionnement. La mesure donne 0,8 . 10⁻⁷ cm²/s. Nous avons calculé et reporté dans le tableau V, les valeurs de D à 1 436 °C déterminées en extrapolant les résultats des différents auteurs. Compte tenu du grand domaine d'extrapolation, les valeurs de 1,4 . 10⁻⁷ et 1,2 . 10⁻⁷ que donnent respectivement Buffington, Bakalar et Cohen et la présente étude sont en bon accord avec la détermination expérimentale.

Cette constatation ne suffit pas à expliquer la dispersion des valeurs de l'énergie d'activation. Borg et Birchenall (39) ont récemment énoncé que le passage du point de Curie du fer (770 °C) modifiait légèrement les constantes d'autodiffusion en volume, mais ce résultat ne peut rendre compte de l'important écart observé entre les différentes déterminations, la plupart ayant été obtenues grâce à des mesures à des températures supérieures à 770 °C. Il semble qu'un facteur perturbateur important soit constitué par l'existence de l'autodiffusion intergranulaire, parfois sous-estimé. Nous avons dit plus haut qu'elle ne pouvait pas être négligée à des températures relativement élevées et qu'on ne pouvait vraiment s'en affranchir qu'en opérant sur des échantillons monocristallins au-dessous de 850 °C. Mise à part la présente étude, toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons polycristallins et il est probable que des erreurs aient pu être de ce fait introduites dans les résultats.

Il est cependant notable que, si l'on ne

conserve que les points expérimentaux obtenus au-dessus de 750 °C, on parvient à tracer des droites, $D = f(1/T)$ englobant les résultats de plusieurs auteurs (fig. 2.3.). Les énergies d'activation ainsi obtenues sont comprises entre 60 et 64 kcal/atome-g. Ce nouveau tracé contribue également à réduire la zone probable de D_0 entre 6 et 35 cm²/s, valeurs en accord avec les prévisions théoriques.

D'autres aspects de la valeur des mesures de coefficients d'autodiffusion peuvent être mentionnés :

1° Pureté du métal

Comme nous l'avons dit, c'est la nécessité d'obtenir facilement de gros cristaux qui nous a fait utiliser un fer de 99,7 % de pureté. La qualité des matériaux utilisés par les divers auteurs est assez différente, puisque la pureté oscille entre 99,6 et 99,9 %. Ce facteur ne rend pas compte directement de la dispersion des valeurs trouvées, car on n'observe pas de variations régulières du coefficient d'autodiffusion à une température donnée avec la pureté. On a effectué de nombreuses recherches concernant l'influence des impuretés sur les constantes d'autodiffusion. L'étude de Hoffman, Turnbull et Hart (40) en offre un bon exemple dans le cas de l'argent. L'introduction de Pb, Ge, Al et Cu dans le réseau de l'argent augmente le coefficient d'autodiffusion. A une température donnée :

$$D = D^0 (1 + b X),$$

X étant la fraction molaire d'impuretés, D^0 le coefficient d'autodiffusion dans le métal pur, b une constante caractéristique de l'impureté et liée à la température. Le plomb est l'impureté la plus active, le cuivre la moins efficace. L'introduction de 0,5 % en poids de plomb augmente le coefficient D^0 dans le rapport de 1,3 : l'introduction de 0,5 % en poids de cuivre le multiplie par 1,1 (à 1 000 °K, soit 727 °C). De telles variations, dans le cas d'un métal comme le fer, sont bien inférieures à la précision des méthodes expérimentales et à la dispersion des valeurs obtenues par les différents auteurs.

2° Effet isotopique

Certains auteurs ont utilisé les rayonnements émis par ⁵⁵Fe, d'autres ceux émis par ⁵⁹Fe. En principe, on devrait noter l'influence d'un effet isotopique. Cette influence se manifesterait par un rapport des coeffi-

cients d'autodiffusion égal à $\sqrt{59/55} \approx 1,03$ pour deux déterminations utilisant chacune des isotopes radioactifs du fer. Lazarus et Okkerse (41) ont montré qu'à 883 °C, le coefficient de diffusion de ⁵⁵Fe dans des monocristaux d'argent était 1,15 fois plus grand que la valeur correspondant à la diffusion de ⁵⁹Fe. On se trouverait donc dans un cas où le rapport des coefficients serait supérieur à la valeur prévue par suite de l'existence de l'effet isotopique. Il faut remarquer que ce rapport est cependant peu supérieur à 1 ; il ne peut pas expliquer la dispersion des valeurs. En particulier, la présente étude a été effectuée sur un mélange des isotopes ⁵⁵Fe et ⁵⁹Fe (la méthode de comptage n'enregistrant pratiquement que les rayons γ de ⁵⁹Fe), de même que celle de Golikov et Borisov (34). Au contraire, l'étude de Buffington, Bakalar et Cohen (11) a fait uniquement intervenir les rayons X de ⁵⁵Fe. L'examen des points expérimentaux montre que l'échange isotopique, même s'il est accentué par l'effet Lazarus-Okkerse ne rend pas compte des écarts expérimentaux.

3° Influence de la polygonisation

La principale difficulté de la méthode expérimentale que nous avons choisie est la préparation de plaquettes monocristallines de très faible épaisseur. On peut se demander dans quelle mesure les monocristaux ne peuvent, au cours du recuit de diffusion, se polygoniser par suite des faibles déformations inévitables au cours des manipulations. Nous avons signalé plus haut (1.6.1.) que Hendrickson et Machlin (26) avaient pu mettre en évidence une diffusion marquée dans des sous-joints de polygonisation disposés en canaux et que nous étions parvenus à mettre directement en évidence l'autodiffusion dans un réseau de polygonisation en recuisant du fer à 700 °C (1.6.4.). Mais nous avons dit alors qu'il était difficile de réaliser l'expérience, la quantité de substance transportée dans les sous-joints étant faible. Aux températures plus élevées, où nous nous sommes placés, ce facteur doit perdre de l'importance. Il faut également noter que la présence de canaux de dislocations parallèles au flux de diffusion est très improbable. Hendrickson et Machlin ont dû prendre des précautions nombreuses pour obtenir une telle structure : choix précis du plan de l'échantillon, déformation soigneusement contrôlée par courbure de l'échantillon sur un cylindre. Dans le cas général, les

dislocations doivent être réparties au hasard plutôt qu'ordonnées en canaux. Hart (42) a montré par le calcul que, dans ces conditions, l'effet des sous-joints serait d'*augmenter* les coefficients d'autodiffusion mesurés à basse température d'environ 5 %. Cette correction est très inférieure aux erreurs expérimentales.

2.7. — CONCLUSION

Nous pensons, dans la discussion précédente, avoir soulevé les différents facteurs susceptibles d'expliquer la dispersion des valeurs trouvées pour les coefficients d'autodiffusion du fer. Nous avons montré qu'aucun d'eux ne pouvait être suffisant pour rendre compte des écarts observés. Il semble donc que ceux-ci

soient dus, en premier lieu, aux difficultés des méthodes de mesure de faibles coefficients d'autodiffusion et à l'influence marquée de l'autodiffusion intergranulaire à basse température.

Nous aurons besoin par la suite de choisir une expression de D en fonction de T . Nous prendrons :

$$D = 18 \exp (-64\,000/RT)$$

relation établie à l'aide de monocristaux et qui donne à 1 436 °C un accord raisonnable avec la valeur expérimentale de Buffington, Bakalar et Cohen (11).

CHAPITRE III

Étude quantitative de l'autodiffusion intergranulaire du fer

3.1. — BASES DES ÉTUDES QUANTITATIVES DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

L'autodiffusion intergranulaire ne peut s'étudier d'une manière quantitative que si l'on parvient à édifier une théorie prenant comme base le schéma de la figure 1.3. Mathématiquement, le problème est difficile à résoudre et les solutions connues ne s'appliquent qu'à des joints idéaux et à des conditions expérimentales bien définies. Néanmoins elles permettent, comme nous le verrons, d'aborder les aspects quantitatifs de l'autodiffusion intergranulaire avec une précision suffisante.

Les solutions du problème sont dues à Fisher (43) et à Whipple (44). Les hypothèses sont les mêmes dans les deux cas :

1° On envisage le joint de grains comme une bande de largeur δ uniforme rigoureusement perpendiculaire au dépôt de substances diffusante. On suppose qu'à une température donnée, la diffusion dans le joint peut se caractériser par un coefficient $D_j \gg D_v$, D_v étant le coefficient de diffusion en volume à la même température. D_j est lié à la température absolue par une relation d'Arrhénius :

$$D_j = D_{0j} \exp (-Q/RT)$$

Q_j est l'énergie d'activation du phénomène d'autodiffusion intergranulaire.

2° On suppose que la concentration de substance diffusante reste constante et égale à c_0 à l'interface de dépôt.

Moyennant ces hypothèses, les deux auteurs ont pu calculer la concentration de substances diffusante en un point de coordonnées (x, y) du bicristal de la figure 1.3. (la variable z n'intervient pas).

La solution de Fisher donne la concentration de substance diffusante *au voisinage du joint de grains*. Elle s'obtient par une méthode très approximative de résolution des équations du problème. La solution de Whipple est beaucoup plus générale et résulte d'un mode de calcul mathématiquement rigoureux. Les expressions données par les deux auteurs sont très différentes. Il est cependant facile de montrer, comme nous l'avons fait par ailleurs (45), que les deux expressions sont quantitativement équivalentes :

1° Si les recuits sont effectués à basse température, c'est-à-dire si la diffusion intergranulaire est très préférentielle vis-à-vis de la diffusion en volume.

2° Si l'on étudie la diffusion à une profondeur suffisamment grande du dépôt initial.

Plus précisément, le calcul montre que la formule de Fisher constitue une forme asymptotique très acceptable si le rapport D_j/D_v est supérieur à environ 10^4 , cas très fréquent dans les couples métalliques. Yukawa et Sinnott (8) ont déterminé la concentration de nickel radioactif diffusant dans les joints de grains d'échantillons de cuivre, ils en ont déduit les coefficients D_j par application de la formule de Fisher et de celle de Whipple. Ils ont alors pu conclure que les différences entre les valeurs trouvées étaient nettement inférieures aux erreurs résultant des méthodes expérimentales.

La théorie de Fisher, d'où résulte une formule aisément manipulable, est ainsi la base de toutes les études consacrées au problème de la diffusion intergranulaire.

3.2. — FORMULE DE FISHER CONDITIONS D'EMPLOI DE LA FORMULE

Si l'on suppose que le système métallique est ramené aux axes de coordonnées de la figure 1.2., on montre que la concentration en substance radioactive est donnée, au voisinage du joint, par l'expression :

$$c = c_0 \exp(-\alpha x) \operatorname{erfc}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_v t}}\right) \quad (3.1.)^*$$

t étant le temps de recuit et α une constante égale à :

$$\alpha = \frac{2^{1/2}}{(D_v t)^{1/4}} \left(\frac{D_v}{D_j \delta}\right)^{1/2} \quad (3.2.)$$

Le terme $\operatorname{erfc} \frac{y}{2\sqrt{D_v t}}$ représente l'effet de la diffusion latérale

Telle qu'elle se présente, la formule de Fisher implique un certain nombre d'hypothèses qui ne doivent pas être perdues de vue.

1° La largeur du joint δ est supposée constante. Cette hypothèse n'a aucun support expérimental. On peut définir δ comme la largeur de la zone intercrystalline dans laquelle le réseau est perturbé par l'existence de dis-

locations qui entraînent l'établissement de fortes concentrations de lacunes et de contraintes mécaniques; la largeur dépend de la désorientation des cristaux limités par le joint, et des paramètres définissant la position du joint par rapport aux cristaux. Ainsi la largeur d'un joint de macles est nulle dans le cas des métaux cubiques, mais un joint de forte désorientation est tellement perturbé que δ peut atteindre plusieurs distances interatomiques. De plus, par suite de l'intervention des paramètres fixant la position du joint, la largeur de ce dernier peut varier d'un point à l'autre de sa longueur.

2° La théorie de Fisher implique que le joint est rigoureusement perpendiculaire à la surface dépôt. Dans la pratique, cette condition est loin d'être toujours réalisée.

3° On admet que la concentration de substance diffusante à la surface est égale à c_0 . Il en est différemment dans la pratique, car la plupart des expériences s'effectuent en déposant une mince couche radioactive à la surface du métal. Cependant la condition : $c_0 =$ constante constitue souvent une bonne approximation, à condition que la température soit suffisamment basse pour que la diffusion soit nettement préférentielle dans les joints.

Il est rare que, dans la pratique, on étudie le comportement d'un joint unique. La plupart des essais sont effectués sur des échantillons polycristallins. Il est alors permis d'appliquer la théorie de Fisher, à la condition que les joints n'exercent pas entre eux d'interactions. Cette condition est d'autant mieux réalisée que la température choisie pour le recuit est plus basse. Mais les coefficients d'auto-diffusion intergranulaire que l'on peut alors déterminer doivent être considérés comme des *valeurs moyennes* puisque, d'une manière générale, les joints n'ont pas tous la même largeur et ne sont pas également inclinés par rapport à la surface. Il apparaît donc nécessaire que les joints des échantillons soient suffisamment nombreux pour que, d'une éprouvette à l'autre, la proportion des joints de forte désorientation et normaux à la surface reste sensiblement constante.

La connaissance de D_j à différentes températures permet de calculer Q_j . Mais il semble bien établi, à la suite des travaux de Yukawa et Sinnott (8) que l'énergie d'activation varie avec la définition géométrique des joints bien que, lorsque ceux-ci cessent d'être descriptibles comme des empilements de dislocations discrètes, la valeur de Q_j reste constante. C'est

$$\begin{aligned} * \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{D_v t}} &= 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{D_v t}}} e^{-z^2} dz \end{aligned}$$

cette valeur que l'on appelle énergie d'activation de diffusion intergranulaire et que l'on peut relier à d'autres mécanismes globaux, comme le frittage, où intervient la diffusion intergranulaire. Cette condition supplémentaire renforce la nécessité d'effectuer les essais sur des échantillons métalliques à grain fin, de manière que Q_j conserve une valeur statistique.

Comme on le voit, l'application de la formule de Fisher est tributaire de la réalisation d'un certain nombre de facteurs métallurgiques. Si l'on peut agir sur certains d'entre eux (grosseur de grains, choix de la température), d'autres sont imposés, comme la largeur des joints, dont on peut même penser qu'elle varie avec la température. La validité de la formule de Fisher apparaît alors par la vérification expérimentale des équations que l'on peut en déduire.

3.3. — PRINCIPE DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE MESURE DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

La méthode la plus généralement utilisée consiste à sectionner l'échantillon dans lequel a diffusé l'isotope radioactif du métal étudié. On mesure alors l'activité de chaque section. Comme nous l'avons dit, l'emploi de cette technique est limité à la mesure des coefficients d'autodiffusion en volume suffisamment grands. Mais, dans le cas de l'autodiffusion intergranulaire, la méthode est plus générale puisque les coefficients d'autodiffusion intergranulaire sont plus élevés que les coefficients d'autodiffusion en volume.

Elle repose sur la relation suivante, déduite par Fisher (43) de la formule (3.1.) :

$$\left(\frac{d \log I}{dx}\right)^2 = \frac{2 (\log e)^2 \sqrt{D_v}}{D_j \delta \sqrt{\pi t}} \quad (3.3.)$$

I représentant l'activité de la section découpée à la distance x du dépôt. Si les hypothèses de Fisher sont bien vérifiées, la variation de $\log I$ en fonction de x doit être linéaire.

Une autre méthode consiste à déterminer la profondeur x_L à laquelle le rapport c/c_0 a une

valeur arbitraire fixée à l'avance. Il en résulte que :

$$\alpha x_L = \text{constante} \quad (3.4.)$$

relation d'où l'on peut déduire la valeur de α , donc de D_j . Cette méthode a été utilisée par Yukawa et Sinnott (8), puis Upthegrove et Sinnott (46), les profondeurs x_L étant déterminées par autoradiographies.

Mais il est possible de mesurer les pénétrations par comptage, procédé plus sensible et plus simple d'emploi que la méthode autoradiographique. Si l'on abrase après diffusion une épaisseur X de métal, l'intensité du rayonnement, I , est proportionnelle à :

$$c_0 \int_X^\infty \exp(-\alpha x) \exp\left[-\int_X^x \mu(x-X) dx\right] dx$$

μ étant le coefficient d'absorption des rayonnements, dans la mesure où l'on peut appliquer la loi de Lambert.

On en déduit que :

$$I = K \frac{c_0}{\alpha + \mu} \exp(-\alpha X),$$

K étant un facteur de comptage.

Comme l'intensité initiale du dépôt est telle que :

$$I_0 = K c_0, \text{ on a :}$$

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\alpha + \mu} \exp(-\alpha X)$$

Si l'on effectue les abrasions jusqu'à la distance $X = x_L$, telle que $\frac{I}{I_0} = \text{constante}$, on a :

$$\frac{1}{\alpha + \mu} \exp(-\alpha x_L) = \text{constante}$$

μ est constant. D'autre part, on constate que si l'on fait varier la température α varie peu. Comme, d'autre part, α apparaît à la fois dans un terme exponentiel et un terme puissance, on en déduit que, avec bonne approximation :

$$\alpha x_L = \text{constante}$$

expression analogue à (3.4.)

Comme :

$$D_v = D_{ov} \exp(-Q_v/RT)$$

$$D_j = D_{oj} \exp(-Q_j/RT),$$

on peut déduire, en appliquant (3.2.), que :

$$\frac{x_L^2}{\sqrt{t}} = \text{Cte} \cdot \exp \left[-\frac{1}{RT} \left(Q_v - \frac{Q_j}{2} \right) \right] \quad (3.5.)$$

La mesure de x_L permet ainsi de connaître Q_j , si Q_v a été antérieurement déterminée.

La méthode revient donc à mesurer l'activité globale I de l'échantillon après abrasion d'épaisseurs successives de métal. On peut ainsi tracer la courbe $I/I_0 = f(x)$ et en déduire la profondeur x_L à laquelle I/I_0 a une valeur constante arbitraire.

Nous avons appliqué au cas du fer les deux méthodes précédentes.

3.4. — CONDITIONS D'APPLICATION DE LA MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES PROFONDEURS LIMITES AU CAS DU FER

De manière que la théorie de Fisher se trouve bien vérifiée, nous avons choisi d'étudier l'autodiffusion intergranulaire du fer en phase α à basse température (de 560 à 720 °C environ). Dans le cas du fer cubique à faces centrées (fer γ) on note à nouveau une diffusion préférentielle dans les joints de grains (47). Il n'a pas été fait d'étude systématique de ce phénomène, mais Bokstein, Kishkin et Moroz (47) ont encore observé des traces de diffusion intergranulaire préférentielle à 1 200 °C. Nous avons limité nos essais dans le domaine γ à des températures comprises entre 920 et 1 040 °C. Il faut d'ailleurs noter que les conditions d'application de la théorie de Fisher sont bien plus défavorables en phase γ qu'en phase α . En effet, comme le montrent, par exemple, les mesures de Bufflington, Bakalar et Cohen (11), le coefficient d'autodiffusion en volume du fer à 920 °C est d'environ $2,5 \cdot 10^{-13}$ cm²/s. Le même coefficient correspond en phase α à une température de l'ordre de 740 °C. On doit donc s'attendre — résultat que confirme l'expérience — à ce que la diffusion latérale à partir des joints soit beaucoup plus grande à basse température dans le domaine γ qu'à basse tem-

pérature dans le domaine α . Il en résulte un « élargissement » plus marqué des joints en phase γ qui amène à modifier légèrement la technique adoptée pour les mesures en phase α , ainsi que nous le verrons plus loin.

Nous avons signalé plus haut que la concentration c_0 devait rester constante à l'interface de dépôt. Cette condition est d'autant mieux vérifiée que la température d'essai est plus basse, c'est-à-dire que la pénétration est moins grande. En effet, l'évaporation du fer étant négligeable, la perte d'activité superficielle est due à la diffusion elle-même, soit en volume, soit par diffusion intergranulaire, ce dernier facteur étant d'autant plus faible que les grains sont plus gros. Il en résulte que c_0 ne reste jamais constant. Néanmoins, la théorie de Fisher est applicable dans un domaine de température tel que, pour une série d'expériences, l'activité mesurée superficiellement reste à peu près constante. Ainsi, en phase α , un échantillon traité à 678 °C pendant trois jours a donné une activité globale égale à 80 % de l'activité du dépôt; dans les mêmes conditions, à 578 °C, on a retrouvé 90 % de l'activité initiale. En phase γ (diffusion en volume plus importante, diamètre des grains plus faible), on a retrouvé, pour des traitements de 15 heures, une activité globale variant de 60 à 70 % de l'activité du dépôt, entre 920 et 1 040 °C. Le rapport I/I_0 déterminé expérimentalement, n'est donc pas rigoureusement égal au rapport I/I_0 théorique, mais il n'est pas utile d'introduire un facteur correctif, qui varie peu et n'intervient que dans la constante de l'équation (3.5.).

Il est également nécessaire de tenir compte de la grosseur des grains. Celle-ci ne doit pas être trop grande, pour les raisons indiquées au paragraphe 3.2. Elle ne doit pas être trop faible, de manière à éviter toute interaction entre joints rapprochés. Dans le cas des essais effectués en phase α , nous avons utilisé des échantillons dont le diamètre des grains était d'environ 100 microns; en phase γ , le diamètre moyen des grains était de l'ordre de 70 microns.

Pour déterminer l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire correspondant aux joints de plus forte désorientation, il est nécessaire, comme nous l'avons vu, de choisir un rapport I/I_0 aussi faible que possible. En phase α , nous avons pris arbitrairement ce rapport égal à 0,0 015.

Les « pénétrations » correspondantes ont varié de 30 à 60 microns environ, pour des

recuits de l'ordre de trois jours; on se trouve alors bien au-dessous du diamètre moyen des grains. En phase γ , nous avons dû choisir un rapport I/I_0 un peu plus élevé pour tenir compte de la plus faible dimension des grains et de la plus grande importance de la diffusion latérale. Nous avons fixé le rapport de 0,005. Les « pénétrations » correspondantes ont varié de 70 à 80 microns pour des recuits de 15 h, ce qui est compatible avec le diamètre moyen des grains.

Il est, enfin, nécessaire de tenir compte de facteurs purement radioactifs. Nous avons dit que nous utilisions un compteur surtout sensible aux rayons β de ^{59}Fe . Nous avons pu

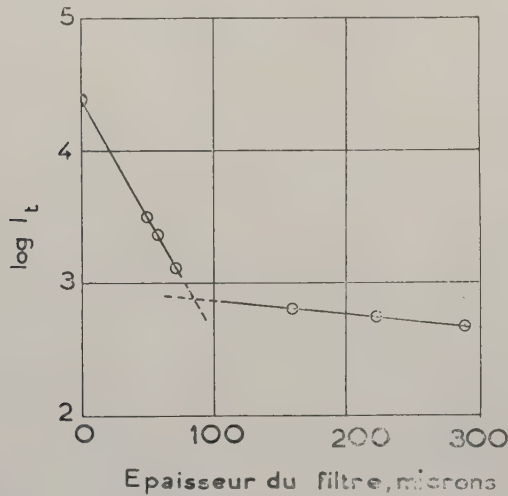


FIG. 3.1.

Absorption des rayonnements émis par les isotopes ^{55}Fe et ^{59}Fe par des filtres de fer.

constater qu'un filtre de fer de 80 microns d'épaisseur arrêta pratiquement tous les rayons β (fig. 3.1.). En conséquence, nous avons déterminé les activités par différence

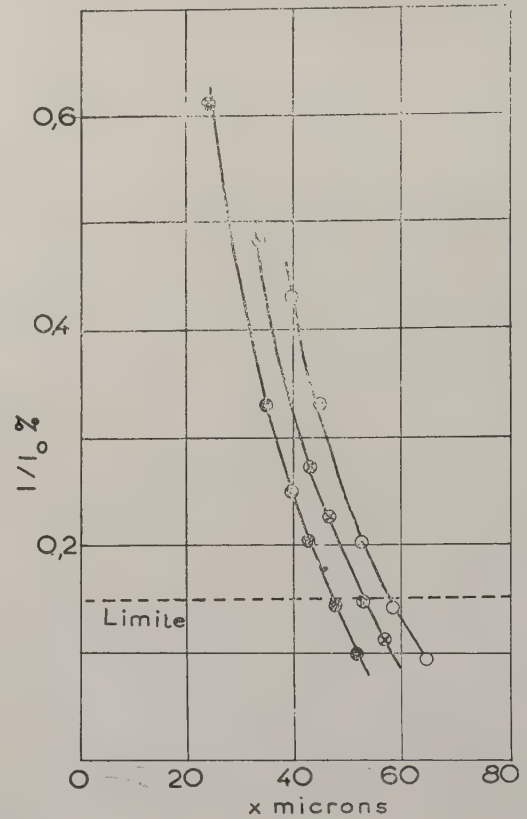


FIG. 3.2.

Variation du rapport I/I_0 en fonction de l'épaisseur abrasée.

○ 718 °C

⊗ 670 °C

● 647 °C

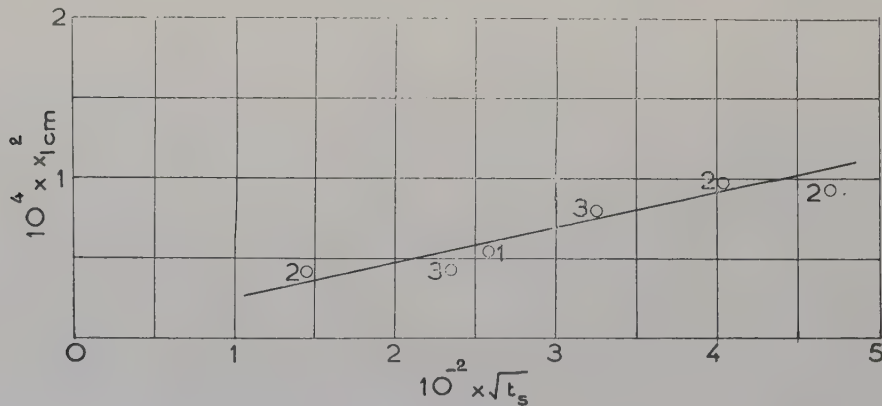


FIG. 3.3.

Validité de la loi $x_L^2 = \sqrt{t}$ pour des échantillons traités à 931 °C, la valeur I/I_0 étant fixée à 0,005. Les chiffres placés près des points expérimentaux donnent le nombre des mesures réalisées pour chaque durée de traitement.

entre l'activité normalement mesurée et l'activité transmise par passage du rayonnement à travers un filtre de 90 microns d'épaisseur. Il a été également possible de vérifier, comme le montre la figure 3.1. (donnant le logarithme de l'activité transmise en fonction de l'épaisseur du filtre interposé) que l'absorption des rayonnements peut être considérée comme linéaire, en première approximation.

Toutes ces conditions ayant été fixées, nous avons effectué deux séries d'essais en phase α et γ sur du fer Armco. La raison de ce choix est que le même métal, de pureté 99,7 %, nous avait précédemment servi à étudier l'autodiffusion en volume du fer.

La figure 3.2. représente des courbes permettant d'apprécier la méthode choisie, les abrasions étant réalisées sur du papier très fin et sous un courant d'eau. Elles donnent I/I_0 en fonction de la profondeur d'abrasion, x , pour différents essais réalisés à 647, 670 et 718 °C. L'horizontale appelée « limite » correspond à $I/I_0 = 0,0015$. La figure 3.3. vérifie la validité de la loi $x_L^2 \propto \sqrt{t}$ dans le cas d'essais effectués en phase γ , domaine moins favorable à la vérification des hypothèses que le domaine α , pour les raisons énoncées plus haut. La température choisie a été de 931 °C. Les profondeurs x_L ont été déterminées en prenant pour I/I_0 la valeur 0,005. Dans ces conditions, la loi prévue est bien vérifiée. Il n'en est plus de même si l'on prend pour I/I_0

la valeur 0,0015, car alors la profondeur devient rapidement supérieure au diamètre des grains et il n'est plus possible d'appliquer la théorie de Fisher.

3.5. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les tableaux VI et VII donnent ensemble des résultats relatifs aux domaines α et γ . Les figures 3.4. et 3.5. reproduisent les courbes donnant $x_L^2/\sqrt{t}$ en fonction de $1/T$. La méthode des moindres carrés permet de tracer les droites les plus probables et de déduire que :

a) En phase α :

$$Q_j - \frac{Q_v}{2} \approx 13 \text{ kcal/at-g ;}$$

b) En phase γ :

$$Q_j - \frac{Q_v}{2} \approx 7 \text{ kcal/at-g.}$$

Si nous prenons comme valeur de l'énergie d'activation d'autodiffusion en volume en phase la valeur de 64 kcal/at-g que nous avons déterminée, nous trouvons que :

$$Q_j \alpha \approx 45 \text{ kcal/at-g}$$

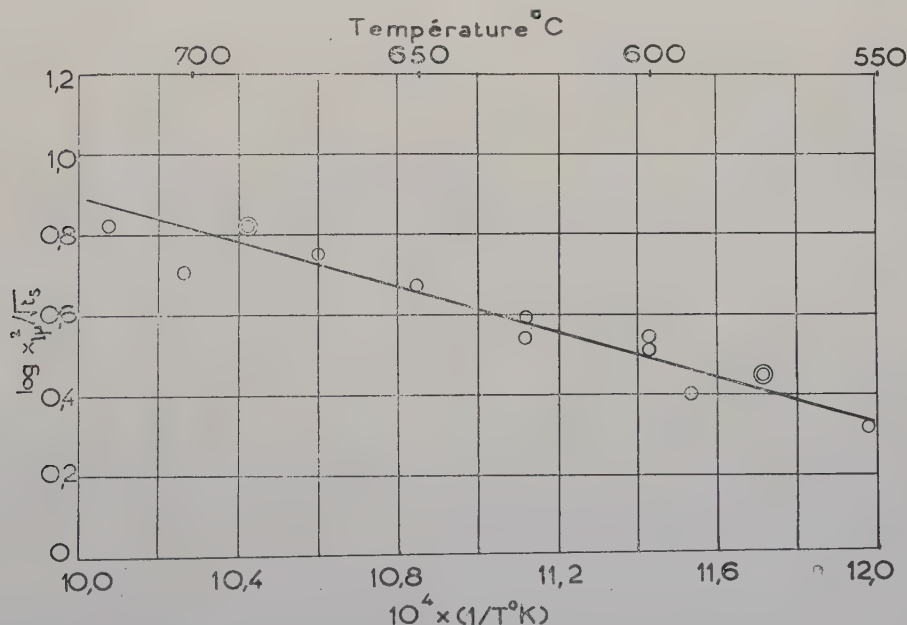


FIG. 3.4.

Variation de la quantité $\log x_L^2/\sqrt{t}$ en fonction de $1/T$ (fer cubique centré).

TABLEAU VI ($I/I_0 = 0,15 \%$)

θ ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	$1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)	x_L (cm)	x_L^2 (cm^2)	t (s)	$\sqrt{t}$ ($\text{s}^{1/2}$)	$x_L^2/\sqrt{t}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{1/2}$)	$8 + \log(x_L^2/\sqrt{t})$
561	834	$11,98 \cdot 10^{-4}$	$31 \cdot 10^{-4}$	$961 \cdot 10^{-8}$	$23,18 \cdot 10^4$	$4,81 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^{-8}$	0,305
581*	854	11,71	38	1 444	25,14	5,01	2,88	0,459
595	868	11,52	35	1 225	25,40	5,01	2,45	0,390
601	874	11,44	40	1 600	22,89	4,78	3,33	0,522
601	874	11,44	39	1 521	22,89	4,78	3,17	0,501
623	896	11,16	43	1 849	23,00	4,79	3,85	0,585
623	896	11,16	41	1 681	25,11	5,01	3,36	0,526
647	920	10,87	47	2 209	24,20	4,91	4,51	0,654
670	943	10,60	52	2 704	22,30	4,72	5,75	0,759
687*	960	10,42	58	3 364	25,90	5,08	6,59	0,819
702	975	10,26	49	2 401	23,04	4,79	5,00	0,700
719	992	10,08	56	3 136	22,30	4,72	6,65	0,824

* Deux expériences ont donné le même résultat.

TABLEAU VII ($I/I_0 = 0,5 \%$)

θ ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	$1/T$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)	x_L (cm)	x_L^2 (cm^2)	t (s)	$\sqrt{t}$ ($\text{s}^{1/2}$)	$x_L^2/\sqrt{t}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{1/2}$)	$8 + \log(x_L^2/\sqrt{t})$
923	1 196	$8,36 \cdot 10^{-4}$	$70 \cdot 10^{-4}$	$4 900 \cdot 10^{-8}$	$5,47 \cdot 10^4$	$4,34 \cdot 10^2$	$21,1 \cdot 10^{-8}$	1,324
933	1 206	8,29	73	5 329	5,47	2,34	22,6	1,355
941	1 214	8,23	72	5 184	5,38	2,32	22,4	1,348
950	1 223	8,17	72	5 184	5,38	2,32	22,4	1,348
957	1 230	8,13	75	5 625	5,47	2,34	24,0	1 380
968	1 241	8,06	75	5 625	5,38	2,32	24,1	1 382
986	1 247	8,02	72	5 184	5,38	2,32	22,4	1,348
1 019	1 259	7,94	79	6 241	5,38	2,32	26,7	1,427
974	1 292	7,74	82	6 724	5,38	2,42	27,6	1,441
1 037	1 310	7,63	79	6 241	5,38	2,32	26,7	1,427

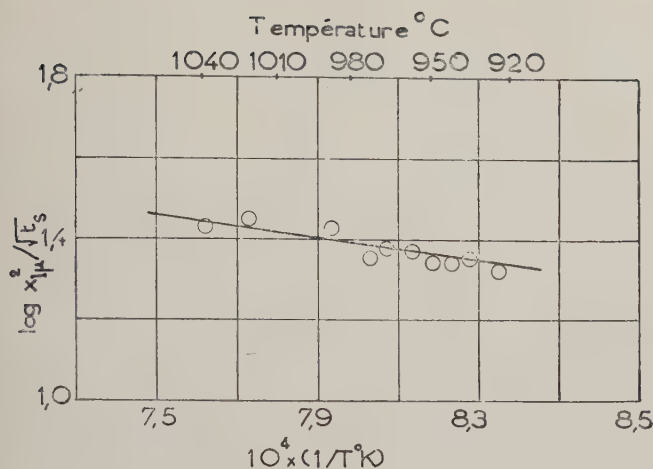


FIG. 3.5.

Variation de la quantité $\log x_L^2/\sqrt{t}$ en fonction de $1/T$ (fer cubique à faces centrées).

En ce qui concerne le domaine γ , nous prendrons pour valeur de Q_v la valeur de 68 kcal/mole, qui semble bien connue d'après la littérature (11, 37, 48), bien que, à basse température dans le domaine γ la diffusion intergranulaire soit préférentielle.

Nous en déduisons ainsi que :

$$Q_{j\gamma} \approx 41 \text{ kcal/at-g}$$

3.6. — PRÉCISION DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus semblent montrer qu'en phase γ , on trouve pour l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire une valeur un peu plus faible qu'en phase α . Il est cependant nécessaire d'examiner la précision de la méthode choisie. Le fait que les valeurs $\log(x_L^2/\sqrt{t})$ en fonction de $1/T$ se placent sur des droites avec une bonne approximation confirme les hypothèses de travail. Il est cependant difficile d'estimer sur $(Q_j - \frac{Q_v}{2})$ une erreur inférieure à 2 kcal/at-g.

Les principales erreurs expérimentales résultent de la décroissance très rapide de l'activité en fonction de la profondeur d'abrasion qu'entraîne la lenteur des phénomènes de diffusion. C'est pourquoi les profondeurs limites déterminées par abrasion ne sont pas

très précises (difficultés des pesées, rôle possible du diamètre des grains d'abrasif, même si les polissages sont effectués très légèrement, nécessité de présenter à l'abrasion une face toujours perpendiculaire à la direction de diffusion).

D'autre part, si l'énergie d'activation Q_v semble bien connue en phase γ , elle est beaucoup plus incertaine pour le domaine α comme nous l'avons vu. Nous avons dit que nous utiliserions pour nos calculs la valeur de 64 kcal/at-g déterminé expérimentalement, mais nous avons signalé que l'étude des résultats des divers auteurs conduisait à penser que la valeur la plus probable était comprise entre 60 et 64 kcal/at-g. Si donc nous choisissons pour Q_v la valeur :

$$Q_v = (62 \pm 2) \text{ kcal/at-g,}$$

on en déduit que :

$$\begin{aligned} Q_{j\alpha} &= (44 \pm 3) \text{ kcal/at-g} \\ Q_{j\gamma} &= (41 \pm 2) \text{ kcal/at-g} \end{aligned}$$

Il est donc difficile de dire si, au passage par le point de transformation, il se produit une importante variation de Q_j . Nous noterons d'autre part que Bokstein, Kishkin et Moroz (47) ont étudié par autoradiographie l'autodiffusion intergranulaire du fer et fixé la valeur de l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire en phase γ à 30,5 kcal/at-g. Mais la méthode utilisée par ces auteurs, bien que résumée brièvement, n'utilise pas la théorie de Fisher et surtout néglige les effets dus à l'absorption des rayonnements. Or, on ne peut négliger de tels effets que si l'on utilise des isotopes émettant des rayonnements doués de peu d'énergie (^{63}Ni par exemple). Dans le cas de ^{59}Fe , les rayons β étant absorbés par des épaisseurs de fer de 80 microns environ, il semble nécessaire de tenir compte de leur absorption. L'emploi de la méthode autoradiographique non corrigée amène donc à estimer des concentrations plus fortes que la concentration réelle dans les joints proches du dépôt, alors qu'on trouve des valeurs correctes à très grande profondeur.

Néanmoins, l'écart de nos résultats avec ceux de Bokstein, Kishkin et Moroz nous a conduit à déterminer sur le même métal Q_j par la méthode classique de sectionnement.

3.7. — APPLICATION DE LA MÉTHODE DE SECTIONNEMENT A L'ÉTUDE DE L'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE DU FER EN PHASE α

La théorie de Fisher (3.2.) montre immédiatement que, si la diffusion intergranulaire est préférentielle, on a la relation :

$$D_j \delta = \frac{2 (\log e)^2}{(\pi l)^{1/2}} \cdot \frac{D_v^{1/2}}{m^2} \quad (3.3.)$$

en posant $m = -\frac{d \log I}{dx}$

Une conséquence de cette formule est que, si la théorie de Fisher est vérifiée, on doit observer une variation linéaire de l'activité I d'une section prise à la profondeur x dans l'échantillon en fonction de x . La connaissance de la pente de la droite, m , permet alors de calculer $D_j \delta$, si D_v est connu. Nous avons préféré calculer $D_j \delta$, plutôt que D_j , car δ variant avec la définition géométrique des joints l'utilisation d'une valeur moyenne de δ n'a qu'un sens physique restreint. En déterminant $D_j \delta$ à différentes températures, on peut en déduire Q_j et D_{oj} grâce à la relation

$$D_j \delta = D_{oj} \delta \exp (-Q_j/RT) \quad (3.6.)$$

Cette expression implique que δ ne varie pas, ou varie peu, en fonction de la température. Mais en général la précision des mesures expérimentales est telle que la variation de la largeur des joints dans un intervalle de température restreint peut être négligée.

Les essais ont été réalisés sur des cylindres de fer Armco de 1 cm de diamètre et de 1 cm de long, recouverts de fer radioactifs et soumis à des recuits de diffusion en ampoules scellées pendant des durées variant de 8 à 10 jours. Ils étaient alors trempés, puis ramenés à un diamètre de $(0,9 \pm 0,001)$ cm de manière à supprimer les déformations éventuelles résultant du recuit et à permettre l'introduction des éprouvettes dans la pince d'un tour de précision. L'emploi de cette machine permet d'éliminer les erreurs dues à la présence de grains d'abrasif et surtout d'usiner des faces successives rigoureusement perpendiculaires à la direction de diffusion (49) *. Les sectionnements ont été réalisés à l'aide d'outils au

* La technique de sectionnement a été appliquée au Commissariat à l'Energie Atomique grâce à l'amabilité de MM. Y. Adda, A. Kirianenko et S. May, qui ont mis leur matériel à notre disposition et nous ont fait profiter de leur expérience.

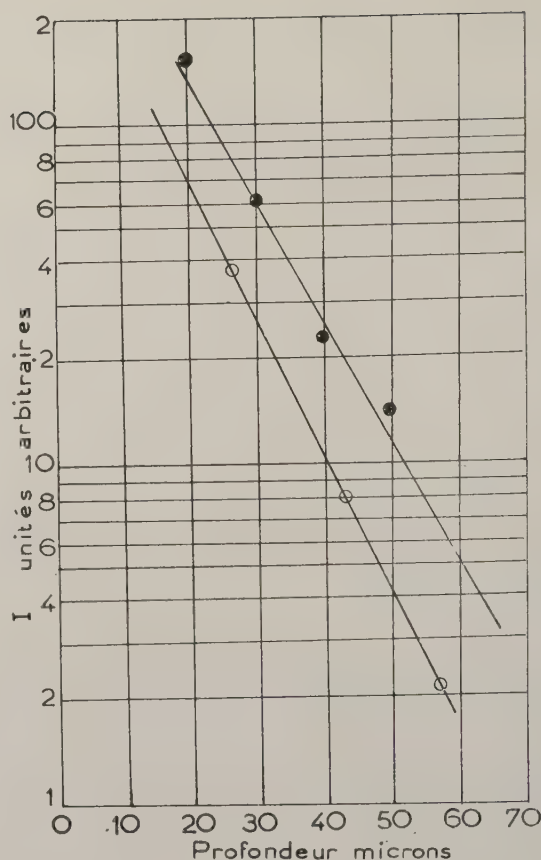


Fig. 3.6.

Application de la méthode de sectionnement à l'étude de l'autodiffusion intergranulaire du fer cubique centré. Le logarithme de l'activité des sections varie linéairement avec l'abscisse de chaque section.

- Traitement à 580 °C $t = 83,52 \cdot 10^4$ s
- Traitement à 637 °C $t = 83,52 \cdot 10^4$ s

carbure; les épaisseurs enlevées, variant de 5 à 15 microns, ont été déterminées à l'aide d'un comparateur au micron. Les copeaux détachés tombaient dans un petit tiroir d'où on pouvait les transporter dans des sacs en polyéthylène soudés à chaud. Chaque petit sac était alors introduit dans le « puits » d'un compteur à scintillations pour rayons γ . La figure 3.6. donne deux courbes obtenues en portant l'activité spécifique de chaque section en fonction de la profondeur de pénétration.

Le tableau VIII résume les résultats obtenus à 580, 616, 636 et 656 °C et la figure 3.7. donne la variation de $D_j \delta$ (portée en ordonnées logarithmiques) en fonction de $1/T$, inverse de la température absolue. On voit que les points expérimentaux se placent sur une droite qui permet de calculer :

$$D_j \delta = 6,5 \cdot 10^{-7} \exp (-40\,000/RT)$$

TABLEAU VIII

Détermination de $D_j \delta$ par la méthode de sectionnement

θ (°C)	T (°K)	$1/T$ (°K ⁻¹)	t (s)	D_v (cm ² s ⁻¹)	m	$D_j \delta$ (cm ³ s ⁻¹)
580	853	$11,72 \cdot 10^{-4}$	$83,52 \cdot 10^4$	$9,0 \cdot 10^{-10}$	408	$4,3 \cdot 10^{-17}$
616	889	11,25	68,49	40,3	391	$1,1 \cdot 10^{-16}$
636	909	10,99	83,52	92,3	360	$1,8 \cdot 10^{-16}$
656	929	10,76	68,49	192	371	$2,6 \cdot 10^{-16}$

Il faut noter que la valeur de 40 kcal/at-g pour l'énergie d'activation d'autodiffusion intergranulaire du fer en phase α est en très bon accord avec la valeur trouvée pour l'énergie d'activation de frittage par Cizeron (9), soit 39 kcal/at-g pour une poudre ayant subi une précompression de 6 T/cm². Il est donc possible d'attribuer définitivement la fin du frittage à l'élimination des pores par les joints de grains.

3.8. — INFLUENCE DE LA PURETÉ DU FER SUR LE PHÉNOMÈNE D'AUTODIFFUSION INTERGRANULAIRE

Nous avons dit plus haut (2.6.) que l'influence des impuretés sur les vitesses d'autodiffusion en volume ne paraissait pas importante tant que la teneur en impuretés restait assez faible. On peut penser qu'il en est différemment dans le cas de l'autodiffusion intergranulaire. Les impuretés ont, en effet, une tendance marquée à se rassembler dans les joints de grains au cours de traitements thermiques. Dans le cas du fer, précisément, ces phénomènes ont été observés par Coulomb (13).

De manière à voir si la teneur en impuretés peut perturber le phénomène d'autodiffusion intergranulaire, nous avons comparé au fer Armco

(99,7 %) qui nous avait servi dans l'étude précédente un fer beaucoup plus pur (99,96 %) préparé par la B.I.S.R.A. *. Les expériences ont été effectuées de la même manière, par sectionnement et comptage de l'activité des copeaux. Il est nécessaire de remarquer que l'expérience est beaucoup plus difficile à réaliser que dans le cas d'un fer doux. Ceci tient au fait bien connu qu'il est difficile en partant d'un métal pur, d'obtenir une très faible grosseur des grains. Il en résulte que l'activité des sections est beaucoup plus faible.

Le tableau IX résume les résultats expérimentaux. Les points correspondants sont portés sur la figure 3.7.

Les essais montrent nettement que, dans le cas du fer le plus pur, les valeurs de $D_j \delta$ sont nettement inférieures aux valeurs que l'on trouve dans le cas du fer Armco. Le rapport est de l'ordre de 1/5. Elles ne permettent malheureusement pas de tracer une droite permettant de calculer l'énergie d'activation avec une précision suffisante. Ceci est vraisemblablement dû au fait que l'approximation d'une répartition statistique des joints de forte désorientation d'un échantillon à l'autre n'est pas valable dans le cas du fer pur (la taille des grains y est de l'ordre de 0,3 à 0,4 mm).

* Le fer, brut de coulée, a été soumis sous vide à des recuits de part et d'autre du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ pour obtenir des grains aussi fins que possible.

TABLEAU IX

Détermination de $D_j \delta$ par la méthode de sectionnement dans le cas d'un fer pur

θ (°C)	T (°K)	$1/T$ (°K ⁻¹)	t (s)	m	$D_j \delta$ (cm ³ s ⁻¹)
532	805	$12,42 \cdot 10^{-4}$	$164,16 \cdot 10^4$	874	$2,15 \cdot 10^{-18}$
557	830	12,05	244,83	883	$3,14 \cdot 10^{-18}$
590	863	11,59	191,70	565	$1,81 \cdot 10^{-17}$
620	893	11,20	244,83	609	$2,58 \cdot 10^{-17}$
651	924	10,82	224,07	557	$5,90 \cdot 10^{-17}$

Il n'apparaît pas néanmoins que l'énergie d'activation elle-même ait beaucoup varié. Mais le fait essentiel est l'abaissement de la quantité $D_j \delta$ par accroissement de la pureté du métal. Il conduit à penser que les ségrégations intergranulaires d'impuretés con-

vite que dans les joints d'un fer pur. Arkharov et Pentina (51) ont également constaté que la pénétration intergranulaire de l'argent dans le cuivre était multipliée par 7 si l'on ajoutait au cuivre 0,25 % d'antimoine, élément dont on connaît la facile ségrégation dans les joints

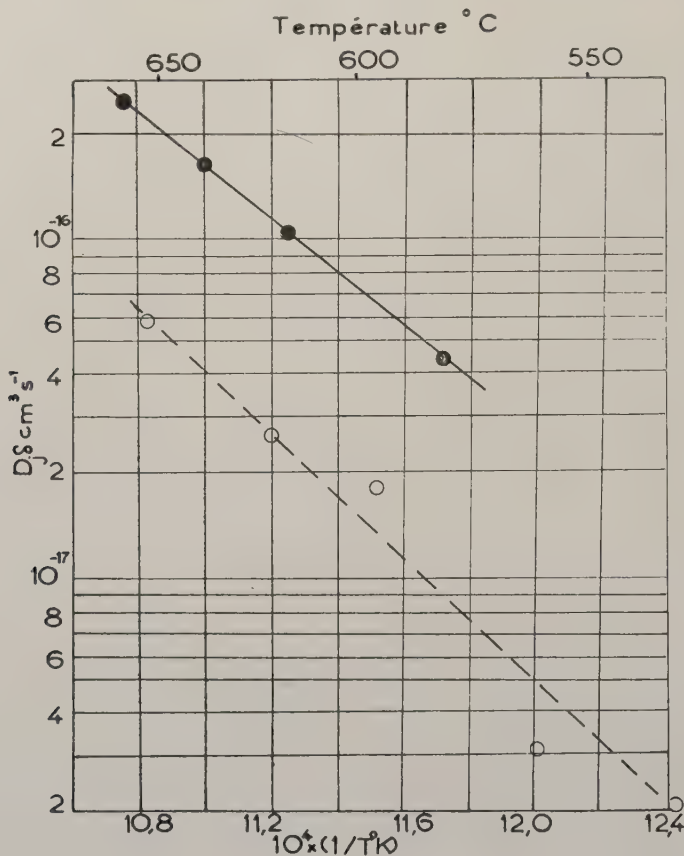


FIG. 3.7.
Variation de $D_j \delta$ en fonction de $1/T$

- Fer Armco (99,7 %).
- Fer B.I.S.R.A. (99,96 %).

Les points relatifs au fer B.I.S.R.A., plus pur, sont nettement situés au-dessous des points relatifs au fer Armco.

tribuent à perturber le réseau des joints de grains et facilitent ainsi la diffusion. Ce résultat ne préjuge pas de la valeur exacte de D_j , puisque seule la quantité $D_j \delta$ est accessible expérimentalement.

Nous rappellerons à ce propos que, dans le cas de l'hétérodiffusion intergranulaire, certains auteurs sont arrivés à des conclusions identiques. C'est ainsi que Sirca (50) a constaté que le cuivre diffusait préférentiellement aux joints de grains de fer Armco beaucoup plus

du cuivre. Des essais concernant l'influence de différentes impuretés sur la diffusion de l'étain dans le nickel et les alliages de nickel ont été récemment effectués (47). Il semble, en particulier, que la présence de 0,01 % de bore ralentit la diffusion intergranulaire.

Il apparaît donc essentiel d'étudier le phénomène dans le cas d'un métal très pur, de manière à préciser le rôle exact d'impuretés variées ajoutées intentionnellement.

CONCLUSIONS

L'étude de l'autodiffusion du fer à l'aide des techniques de la radioactivité nous a permis de préciser les points suivants :

1° L'autodiffusion intergranulaire du fer est très marquée à basse température en phase γ . Dans la partie inférieure du domaine γ . Dans le domaine α , il n'est possible de la négliger qu'aux températures supérieures à 850 °C.

2° La pénétration intergranulaire varie avec la description géométrique des joints considérés. Il semble essentiel, en particulier, de tenir compte des paramètres fixant la position du plan du joint de grains par rapport aux cristaux contigus. Dès que deux cristaux sont séparés par un joint ne possédant pas une très faible énergie (joint de macle), on peut y observer une diffusion préférentielle. C'est ce que nous avons pu montrer en apportant la preuve directe de l'autodiffusion préférentielle dans les contours de 'polygonisation' par la technique autoradiographique.

3° Une nouvelle détermination des coefficients d'autodiffusion en volume du fer en phase α nous a conduit à décrire le phénomène par la relation :

$$D_v = 18 \exp (-64\,000/RT)$$

La comparaison de cette valeur, obtenue sur

des échantillons monocristallins, avec les résultats donnés par d'autres auteurs ayant utilisé des éprouvettes polycristallines et des méthodes expérimentales différentes permet de penser à l'heure actuelle que l'énergie d'activation d'autodiffusion du fer en phase α est comprise entre 60 et 64 kcal/at-g.

4° Les énergies d'activation d'autodiffusion intergranulaire ont été mesurées dans les domaines α et γ par une méthode d'abrasion et comptage. On trouve respectivement 45 et 41 kcal/at-g, avec une précision d'ailleurs assez faible.

Une étude plus précise effectuée par la méthode de sectionnement a permis de trouver qu'en phase α :

$$D_j \delta = 6,5 \cdot 10^{-7} \exp (-40\,000/RT).$$

5° La comparaison du fer utilisé pour obtenir les résultats précédents (pureté: 99,7 %) et d'un fer plus pur (99,96 %) montre que la présence d'impuretés susceptibles de se ségréger dans les joints du fer facilite la diffusion intergranulaire. Le rapport de la quantité $D_j \delta$ dans les deux cas envisagés est de l'ordre de 5/1 à une température de 600 °C. Ce résultat est en accord avec d'autres observations concernant l'hétérodifusion intergranulaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. DUSHMAN et L. KOLLER, 1924. — Travail non publié cité dans (3).
- (2) P. CLAUSING. — *Physica*, 7 (1934), 193.
- (3) I. LANGMUIR. — *Journ. Franklin Inst.*, 217 (1934), 543.
- (4) R. S. BARNES. — *Nature*, 166 (1950), 1032.
- (5) E. MONTEL. — *Journ. Phys. Rad.*, 10 (1929), 78.
- (6) P. J. FENSHAM. — *Austr. Journ. Sc. Res.*, 3 A (1950), 105.
- (7) R. E. HOFFMAN et D. TURNBULL. — *Journ. Appl. Phys.*, 22 (1951), 634.
- (8) S. YUKAWA et M. J. SINNOTT. — *Trans. A.I.M.E.*, 203 (1955), 996.
- (9) G. CIZERON. — *Thèse*, Paris, 1957. — G. CIZERON et P. LACOMBE. — *Rev. Mét.*, 52 (1955), 771.
- (10) C. W. HAYNES et R. SMOLUCHOWSKI. — *Acta Met.*, 3 (1955), 130.
- (11) F. S. BUFFINGTON, I. D. BAKALAR et M. COHEN. — *The Physics of Powder Metallurgy*. Mac Graw-Hill (New York, 1951), p. 92.
- (12) J. D. FAST. — *Stahl und Eisen*, 73 (1953), 1484.
- (13) P. COULOMB. — *Thèse*, Paris, 1959. — P. COULOMB et P. LACOMBE. — *Rev. Mét.*, 55 (1958), 919.
- (14) F. HARGREAVES et R. HILLS. — *Journ. Inst. Met.*, 41 (1929), 257.
- (15) N. F. MOTT. — *Proc. Phys. Soc.*, 60 (1948), 391.
- (16) T. S. KÊ. — *Phys. Rev.*, 71 (1948), 533.
- (17) W. T. READ et W. SHOCKLEY. — *Phys. Rev.*, 78 (1950), 275.
- (18) C. G. DUNN et F. LIONETTI. — *Trans. A.I.M.E.*, 185 (1949), 125.
- (19) J. FRIEDEL, B. D. CULLITY et C. CRUSSARD. — *Acta Met.*, 1 (1953), 79.
- (20) K. T. AUST et B. CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, 201 A (1950), 210.
- (21) B. CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 162 (1937), 130.
- (22) B. CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 175 (1940), 100.
- (23) G. CHAUDRON, P. LACOMBE et N. YANNAQUIS. — *Compt. Rend. Acad. Sc.*, 226 (1948), 1372.
- (24) F. MONTARIOL. — *Thèse*, Paris, 1957.
- (25) P. LACOMBE et N. YANNAQUIS. — *Rev. Mét.*, 45 (1948), 68.
- (26) A. A. HENDRICKSON et E. S. MACHLIN. — *Trans. A.I.M.E.*, 200 (1954), 1035.

- (27) M. R. ACHTER et R. SMOLUCHOWSKI. — *Journ. Appl. Phys.*, 22 (1951), 1260.
- (28) T. J. TIEDEMA, W. MAY et W. G. BURGERS. — *Acta Cryst.*, 2 (1949), 151.
- (29) P. LACOMBE et A. BERGHEZAN. — *Métaux et Corrosion*, 25 (1949).
- (30) D. TURNBULL et R. E. HOFFMANN. — *Acta Met.*, 2 (1954), 419.
- (31) B. OKKERSE, T. J. TIEDEMA et W. G. BURGERS. — *Acta Met.*, 3 (1955), 300.
- (32) R. E. HOFFMAN. — *Acta Met.*, 4 (1956), 97.
- (33) C. E. BIRCHENALL et R. F. MEHL. — *Trans. A.I.M.E.*, 188 (1950), 1074.
- (34) V. M. GOLIKOV et V. T. BORISOV. — *Probl. metalloved. i fiz. metall.*, 4 (1955), 528.
- (35) S. N. KRIUKOV et A. A. JOUKHOVITSKY. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 90 (1950), 379.
- (35 bis) C. LEYMONIE et P. LACOMBE. — *Rev. Mét.*, 55 (1958), 524.
- (36) *Metals Handbook*, American Society for Metals (Cleveland, 1948).
- (37) A. A. JOUKHOVITSKY et V. A. GEODAKYAN. — *S. d. Metallourgisdat.*, 1955, 267.
- (38) I. B. BOROVSKY, I. G. MILLER et A. P. TCHERBAKOV. — *Sborn. Isledovania po Jaroprotchnim Splabam*, 2 (1958).
- (39) R. J. BORG et C. E. BIRCHENALL. — Travail non encore publié.
- (40) R. E. HOFFMAN, D. TURNBULL et E. W. HART. — *Acta Met.*, 3 (1955), 417.
- (41) D. LAZARUS et B. OKKERSE. — *Phys. Rev.*, 105 (1957), 1677.
- (42) E. W. HART. — *Acta Met.*, 5 (1957), 597.
- (43) J. C. FISHER. — *Journ. Appl. Phys.*, 22 (1951), 74.
- (44) R. T. P. WHIPPY. — *Phil. Mag.*, 45 (1954), 1225.
- (45) C. LEYMONIE et P. LACOMBE. — *Int. Journ. Appl. Rad. Isotop.*, 5 (1959), 175.
- (46) W. R. UPTHEGROVE et M. J. SINNOTT. — *Trans. A.S.M.*, 50 (1958), 1031.
- (47) S. Z. BOKSTEIN, S. T. KISHKIN et L. M. MOROZ. — *Radioisotopes in Scientific Research*, 1 (Conférence U.N.E.S.C.O., Paris, 1957), Pergamon Press (Londres, 1958), p. 232.
- (48) P. L. GRUZIN. — *Probl. metalloved. i fiz. metall.*, 1 (1952).
- (49) Y. ADDA et A. KIRIANENKO. — *Journ. Mat. Nucl.*, 1 (1959), 120.
- (50) F. SIRCA. — *Thèse* (Ljubljana, 1957).
- (51) V. I. ARKHAROV et A. A. PENTINA. — *Fiz. Metallov. i Metalloved.*, 5 (1957), 68.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Rôle des lacunes dans la cinétique de la précipitation et du durcissement structural

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 novembre 1959,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH.

